

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-221217

(43)Date of publication of application : 05.08.2003

(51)Int.Cl.

C01B 31/02
 B01J 20/20
 B01J 23/755
 B01J 27/22
 B01J 27/25
 B01J 31/04
 B01J 31/22
 H01M 4/86
 // D01F 9/127
 H01M 4/58

(21)Application number : 2002-289557

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 02.10.2002

(72)Inventor : KAWAKAMI SOICHIRO
 YAMAMOTO TOMOYA
 SANO HITOMI
 TANI ATSUSHI

(30)Priority

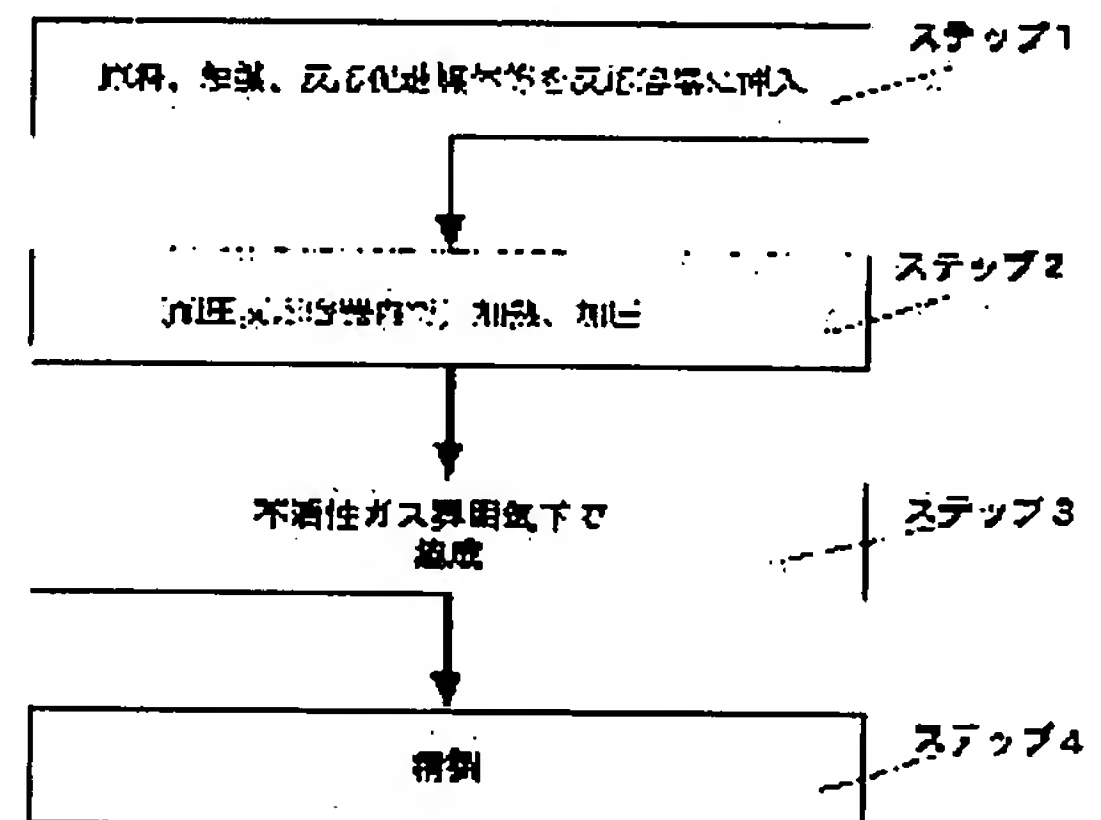
Priority number : 2001309271 Priority date : 04.10.2001 Priority country : JP

(54) METHOD FOR MANUFACTURING NANOCARBON MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a nanocarbon material at a low cost which is expected to have application for an electrode material for a field electron emission source and an electrode material for a lithium secondary cell.

SOLUTION: The nanocarbon material is manufactured by contacting a raw material containing an aromatic compound with a supercritical fluid or a subcritical fluid in the presence of a transition metal catalyst and at a temperature in the range of 350–800° C and under a pressure in the range of 3–50 MPa.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-221217
(P2003-221217A)

(43) 公開日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20	B 4 G 0 6 9
23/755		27/22	M 4 G 1 4 6
27/22		27/25	M 4 L 0 3 7
27/25		31/04	M 5 H 0 1 8
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-289557 (P2002-289557)
(22) 出願日 平成14年10月2日 (2002.10.2)
(31) 優先権主張番号 特願2001-309271 (P2001-309271)
(32) 優先日 平成13年10月4日 (2001.10.4)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72) 発明者 川上 総一郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72) 発明者 山本 智也
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(74) 代理人 100096828
弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

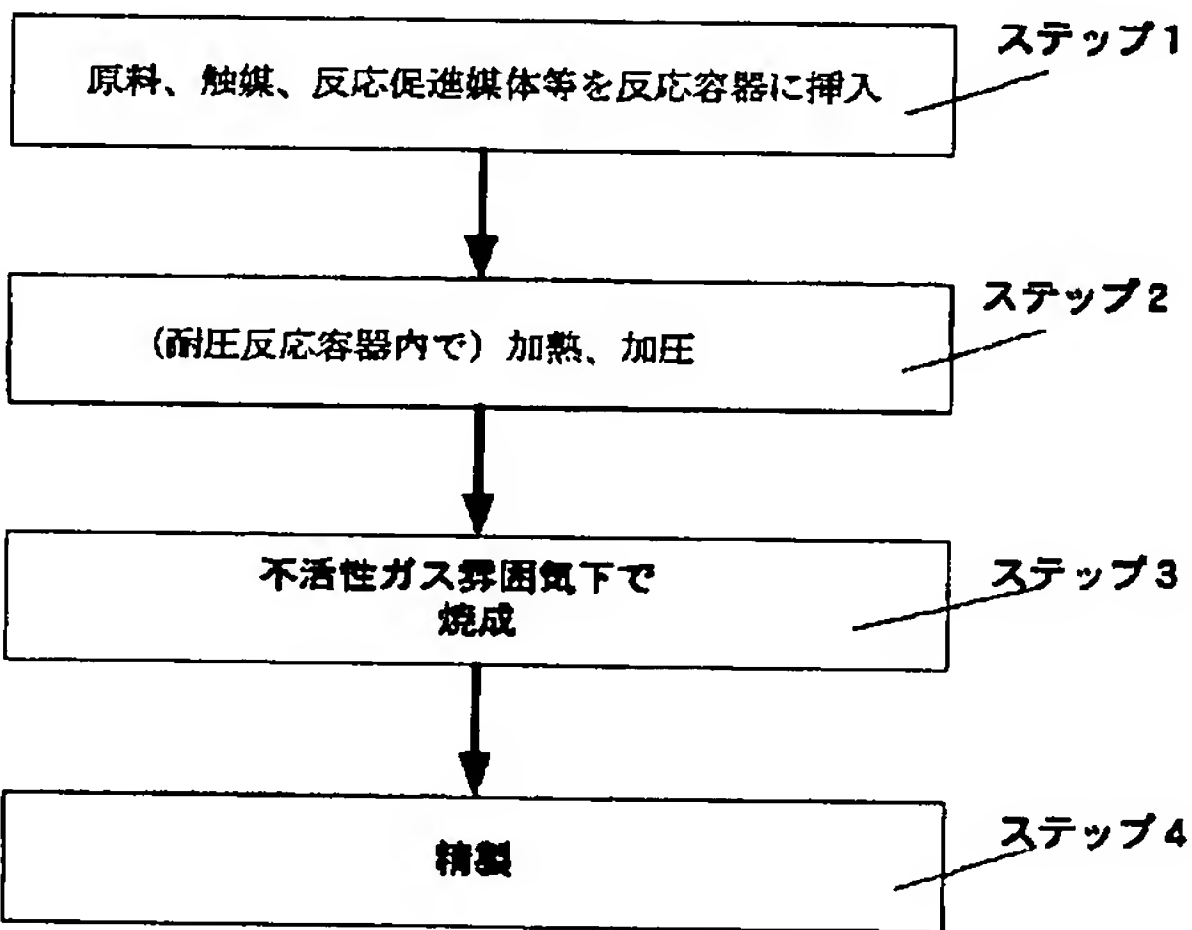
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノカーボン材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電界電子放出源の電極材料、リチウム二次電池の電極材料、としての応用が期待されているナノカーボン材料を安価に製造することができるようにする。

【解決手段】 芳香族化合物を含有する原料を、遷移金属元素を含有する触媒存在下、350～800℃の範囲内の温度、3MPa～50MPaの範囲内の圧力下で超臨界流体又は亜臨界流体と接触させてナノカーボン材料を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族化合物を含有する原料を、遷移金属元素を含有する触媒存在下、350～800℃の範囲内の温度、3MPa～50MPaの範囲内の圧力で超臨界流体又は亜臨界流体と接触させる工程(a)を含むことを特徴とするナノカーボン材料の製造方法。

【請求項2】 前記超臨界流体又は亜臨界流体を、前記原料中の芳香族化合物、前記原料中の芳香族化合物を溶解する溶媒、前記触媒を溶解する溶媒、水、亜酸化窒素及びアンモニアの内から選択される少なくとも一種以上によって形成することを特徴とする請求項1に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項3】 前記芳香族化合物を溶解する溶媒及び／又は前記触媒を溶解する溶媒が、二酸化炭素、水、アルコール、エーテルから選択される一種以上からなることを特徴とする請求項2に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項4】 前記工程(a)の反応系に、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス、から選択される一種以上の不活性ガスを添加することを特徴とする請求項1に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項5】 前記芳香族化合物を含有する原料が、ベンゼン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、ビフェニル、フェニルアセチレン、フェノール、エチルフェノール、フルオランテン、ピレン、クリセン、フェナントレン、アントラセン、ナフタレン、メチルナフタレン、フルオレン、アセナフテン及びピッチ、ピッチコークス、石油コークス、コールタール、から選ばれる少なくとも一種からなることを特徴とする請求項1に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項6】 前記遷移金属元素を含有する触媒が、遷移金属及び遷移金属化合物から選択される一種以上からなることを特徴とする請求項1に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項7】 前記遷移金属化合物が、遷移金属硫化物、遷移金属炭化物、有機遷移金属化合物、遷移金属窒化物、遷移金属塩及び遷移金属酸化物から選択される一種以上であることを特徴とする請求項6に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項8】 前記遷移金属もしくは遷移金属化合物を構成する遷移金属元素が、ニッケル、コバルト、鉄、銅、銀、クロム、タングステン、モリブデン、チタン、ルテニウム、ロジウム及びパラジウムから選択される一種以上であることを特徴とする請求項6に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項9】 前記遷移金属元素を含有する触媒が、遷移金属硫化物、遷移金属炭化物、有機遷移金属化合物、遷移金属窒化物、遷移金属塩及び遷移金属酸化物から選択される遷移金属化合物の一種以上からなり、該遷移金

属化合物は、ニッケル、コバルト、鉄、銅、銀、クロム、タングステン、モリブデン、チタン、ルテニウム、ロジウム及びパラジウムから選択される一種以上を含有することを特徴とする請求項1に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項10】 前記遷移金属元素を含有する触媒として、硫化ニッケル、硫化鉄、硫化コバルト、硫化銅、硫化チタン、硫化タングステン、硫化モリブデン、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化チタンから選択される一種以上を用いることを特徴とする請求項1に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項11】 前記遷移金属元素を含有する触媒として、フェロセン、ニッケロセン、ギ酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ニッケルフタロシアン、コバルトフタロシアン、銅フタロシアン、ニッケルアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナート、銅アセチルアセトナート、ニッケルカルボニル、コバルトカルボニル、鉄カルボニル、ビス(トリフェニルホスフィン)ジカルボニルニッケル、ジブロモビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル及びクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムから選択される一種以上を用いることを特徴とする請求項1に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項12】 前記工程(a)の反応系に、界面活性剤を添加することを特徴とする請求項1に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項13】 前記工程(a)で得られた反応生成物を400～2800℃の範囲内の温度で熱処理する工程(b)を有することを特徴とする請求項1に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項14】 前記熱処理を、600～2200℃の範囲内の温度で行うことを特徴とする請求項13に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項15】 前記熱処理を、温度を変えて複数回行うことを特徴とする請求項13に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項16】 、400～900℃の温度で熱処理した後、さらに900～2800℃の温度で熱処理することを特徴とする請求項13に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項17】 前記熱処理を、アルゴンガス、ヘリウムガス及び窒素ガスから選択される一種以上からなるガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項13に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項18】 得られるナノカーボン材料を構成するユニットの電子顕微鏡下で観察される形状が、ミミズ状(ワーム状)、球状粒子の集合した棒状、枯れ枝状、珊瑚状、フィラメント状、チューブ状、から選択される形状であることを特徴とする請求項1に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項 19】 電子顕微鏡の観察では、得られるナノカーボン材料を構成するユニットの直径が 2 nm～400 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 18 に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項 20】 透過電子顕微鏡の観察では、得られるナノカーボン材料が、平均直径が 0.4 nm～400 nm の微細構造のチューブ状カーボンユニットが集まった集合体であることを特徴とする請求項 19 に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項 21】 得られるナノカーボン材料のユニットの長さが 100 nm～10000 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 18 に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項 22】 得られるナノカーボン材料がその内部もしくは先端部に遷移金属元素を有していることを特徴とする請求項 1 に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項 23】 得られるナノカーボン材料がその内部もしくは先端部に、遷移金属、遷移金属酸化物、遷移金属炭化物、遷移金属硫化物、のいずれかを有していることを特徴とする請求項 1 に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【請求項 24】 工程 (a) で得られた反応生成物を、永久磁石もしくは電磁石の磁力により捕集して純度を増す精製工程 (c) を有することを特徴とする請求項 1 に記載のナノカーボン材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ナノカーボン材料の製造方法に関する。より詳しくは、安価な原料と簡単な製造装置からナノカーボン材料を量産可能な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 1985 年に炭素原子 60 個から成るサッカーボール状分子のフラーレンが H. W. Kroto, R. E. Smalley, R. F. Curl によって発見され、また、1991 年に飯島によりグラフェンシートが捲かれてチューブ状になったカーボンナノチューブが発見されて以来、数々の応用研究が活発になされて来ている。

【0003】 上記カーボンナノチューブは、電界放出の性能に優れていること、電気化学反応でリチウムを貯蔵放出すること、電界放出の性能に優れていること、水素吸蔵能にすぐれていることから、FED (Field Emission Display) などの発光デバイスの電極材料、リチウム二次電池の電極材料、水素吸蔵システムの水素貯蔵材料などへの応用が研究されている。

【0004】 従来、カーボンナノチューブの製造方法としては、炭化水素などの炭素原料を含むガス雰囲気下でのアーク放電による方法、黒鉛をターゲットにレーザー

を照射させて蒸発させて形成するレーザー蒸発法による方法、コバルト金属もしくはニッケル金属の触媒を配した基板上でアセチレンなどの炭素原料となるガスを熱分解することによる方法などが知られている。特許文献 1 や特許文献 2 ではアーク放電による製造方法が、特許文献 3 では高周波プラズマによる製造方法が、特許文献 4 ではレーザー蒸発法による製造方法が、特許文献 5 では熱分解による製造方法が、それぞれ提案されている。

【0005】 また、高温、高圧下でのナノカーボン材料の製造に関する論文としては、非特許文献 1～3 が挙げられる。

【0006】

【特許文献 1】 特開平 6-157016 号公報

【特許文献 2】 特開 2000-95509 号公報

【特許文献 3】 特開平 9-188509 号公報

【特許文献 4】 特開平 10-273308 号公報

【特許文献 5】 特開 2000-86217 号公報

【非特許文献 1】 Carbon Vol. 36, No. 7-8, pp. 937-942, 1988 (Yury G. Gogotsi et al.)

【非特許文献 2】 Journal of Materials Research Society, Vol. 15, No. 12, pp. 2591-2594, 2000 (Yury G. Gogotsi et al.)

【非特許文献 3】 Journal of American Chemical Society Vol. 123, No. 4, pp. 741-742, 2001 (Jose Maria Calderon et al.)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来のカーボンナノチューブ・カーボンナノファイバー等に代表されるナノカーボン材料の製造方法では、原料及び製造装置のコストが高いため、ナノカーボン材料の製造コストが高く、また大量に合成することが困難であるという問題点がある。特に、前述した論文では、金のカプセルを用いて 100 MPa などの高圧条件下での反応を行っており、装置コストが高くなっている。

【0008】 一方、ナノカーボン材料は、前記のように、二次電池の電極材料、FED などのデバイスの電界電子放出源、燃料電池の触媒担持用炭素材料、水素吸蔵システムの水素貯蔵材料などとしての応用が期待されているもので、このナノカーボン材料を安価に製造する技術の開発が望まれている。

【0009】 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、FED などのデバイスの電界電子放出源としての電極材料、リチウム二次電池の電極材料、燃料電池の触媒担持用炭素材料、水素吸蔵システムの水素貯蔵材料などとしての応用が期待されているナノカーボン材料を安価に製造することができるようにすることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、芳香族化合物を含有する原料を、遷移金属元素を含有する触媒存在下、350～800℃の範囲内の温度、3MPa～50MPaの範囲内の圧力で超臨界流体又は亜臨界流体と接触させる工程(a)を含むことを特徴とするナノカーボン材料の製造方法である。

【0011】前記超臨界流体又は亜臨界流体を、前記原料中の芳香族化合物、前記原料中の芳香族化合物を溶解する溶媒、前記触媒を溶解する溶媒、水、亜酸化窒素及びアンモニアの内から選択される少なくとも一種以上によって形成することが好ましい。ここで、前記芳香族化合物を溶解する溶媒及び／又は前記触媒を溶解する溶媒が、二酸化炭素、水、アルコール、エーテルから選択される一種以上からなることが好ましい。

【0012】また、前記工程(a)の反応系に、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス、から選択される一種以上の不活性ガスを添加することが好ましい。

【0013】前記芳香族化合物を含有する原料が、ベンゼン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、ビフェニル、フェニルアセチレン、フェノール、エチルフェノール、フルオランテン、ピレン、クリセン、フェナントレン、アントラセン、ナフタレン、メチルナフタレン、フルオレン、アセナフテン及びピッチ、ピッチコークス、石油コークス、コールタール、から選ばれる少なくとも一種からなることが好ましい。

【0014】また、前記遷移金属元素を含有する触媒が、遷移金属及び遷移金属化合物から選択される一種以上からなることが好ましい。さらに好ましくは、前記遷移金属化合物が、遷移金属硫化物、遷移金属炭化物、有機遷移金属化合物、遷移金属窒化物、遷移金属塩及び遷移金属酸化物から選択される一種以上である。また、遷移金属もしくは遷移金属化合物を構成する遷移金属元素が、ニッケル、コバルト、鉄、銅、銀、クロム、タングステン、モリブデン、チタン、ルテニウム、ロジウム及びパラジウムから選択される一種以上であることが好ましい。より具体的には、前記遷移金属元素を含有する触媒が、遷移金属硫化物、遷移金属炭化物、有機遷移金属化合物、遷移金属窒化物、遷移金属塩及び遷移金属酸化物から選択される遷移金属化合物の一種以上からなり、該遷移金属化合物は、ニッケル、コバルト、鉄、銅、銀、クロム、タングステン、モリブデン、チタン、ルテニウム、ロジウム及びパラジウムから選択される一種以上を有することが好ましい。さらに具体的には、前記遷移金属元素を含有する触媒として、硫化ニッケル、硫化鉄、硫化コバルト、硫化銅、硫化チタン、硫化タングステン、硫化モリブデン、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化チタンから選択される一種以上を用いることが好ましい。好ましい触

媒の他の具体例としては、フェロセン、ニッケロセン、ギ酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ニッケルフタロシアニン、コバルトフタロシアニン、銅フタロシアニン、ニッケルアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナート、銅アセチルアセトナート、ニッケルカルボニル、コバルトカルボニル、鉄カルボニル、ビス(トリフェニルホスフィン)ジカルボニルニッケル、ジプロモビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル及びクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムから選択されるものが挙げられる。

【0015】上記原料、触媒に加えて界面活性剤を添加するのも好ましい態様である。

【0016】なお、前記工程(a)で得られた反応生成物を400～2800℃の範囲内の温度で熱処理する工程(b)をさらに有することが好ましい。さらに好ましい熱処理の温度範囲として600～2200℃が挙げられる。工程(b)の熱処理は、温度を変えて複数回行うことが好ましく、さらに好ましい態様として、400～900℃の温度で熱処理した後、さらに900～2800℃の温度で熱処理することが挙げられる。工程(b)の熱処理はアルゴンガス、ヘリウムガス及び窒素ガスから選択される一種以上からなるガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0017】本発明の製造方法で得られるナノカーボン材料は、好ましくは、電子顕微鏡下で観察されるユニットの形状が、ミミズ状(ワーム状)、球状粒子の集合した棒状、枯れ枝状、珊瑚状、フィラメント状、チューブ状、のいずれかである。かかる形状の材料において、ユニットの直径が2nm～400nmの範囲にあることが好ましい。本発明の製造方法で得られるナノカーボン材料は、透過電子顕微鏡観察では、平均直径が0.4nm～400nmの微細構造のチューブ状カーボンユニットが集まった集合体であることが好ましい。また、本発明の製造方法で得られるナノカーボン材料のユニットの長さが100nm～10000nmの範囲にあることが好ましい。さらに、本発明で得られるナノカーボン材料はその内部もしくは先端部に遷移金属元素を有していても良い。具体的には、遷移金属、遷移金属酸化物、遷移金属炭化物、遷移金属硫化物のいずれかを有していても良い。

【0018】なお、工程(a)で得られた反応生成物を、永久磁石もしくは電磁石の磁力により捕集して純度を増す精製工程(c)を有していても良い。この工程(c)は工程(b)の後に行うこともできる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は、芳香族化合物を含有する原料を、遷移金属元素を含有する触媒存在下、350～800℃の範囲内の温度、3MPa～50MPaの範囲内の圧力で超臨界流体又は亜臨界流体と接触させる

工程 (a) を含んでいる点に特徴を有するナノカーボン材料の製造方法である。

【0020】なお、本発明及び本明細書中では、電子顕微鏡観察で、一次粒子径が $2\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の範囲にある炭素材料で定形構造を持ち、透過電子顕微鏡観察で格子像が確認できる結晶性炭素材料をナノカーボン（もしくはナノカーボン材料）と呼称する。本発明及び本明細書中におけるナノカーボン（材料）は、フラーレンを含まない概念である。上記一次粒子径は、透過電子顕微鏡（TEM）観察から得られるミクロ構造ではない。上記定形構造とは、走査電子顕微鏡（SEM）観察で、ある形状の単位が無数に確認でき、透過電子顕微鏡観察でもある構造の単位（ユニット）が無数に確認できる構造を言う。上記一次粒子は、前記ユニット単体もしくは前記ユニットの集合体として観察される。また、本発明及び本明細書中におけるナノカーボン（材料）は、いわゆるカーボンナノチューブもカーボンナノファイバーも含む概念である。さらに、本発明及び本明細書中におけるナノカーボン（材料）は、透過電子顕微鏡で観察される、グラフェンシートが積層されファイバー状に成長したもの、グラフェンシートがカップ形状になって積層しフィラメント状に成長したもの、グラフェンシートの両端が接続しチューブを形成したもの、などの分子レベルでの構造も含む概念である。

【0021】上記本発明において、芳香族化合物を含有する原料としては、芳香族化合物単独及び芳香族化合物を含む混合物のいずれでもよく、ナノカーボン材料を安価に製造できるよう、できるだけ安価で入手できるものが好ましい。より具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、ビフェニル、フェニルアセチレン、フェノール、エチルフェノール、ピッチ、ピッチコークス、石油コークス、コールタール、フルオランテン、ピレン、クリセン、フェナントレン、アントラセン、ナフタレン、メチルナフタレン、フルオレン及びアセナフテンから選ばれる一種又は二種以上の混合物であることが好ましい。これらの中でも、ベンゼン、トルエン、ナフタレン、メチルナフタレン、ピッチ、ピッチコークス、石油コークス、コールタールは安価である点でより好ましい原料である。

【0022】また、本発明において、超臨界流体とは、気体と液体が共存できる限界の温度・圧力（臨界点）を超えた温度・圧力状態にある、液体の性質と気体の性質とを併せ持った流体をいい、亜臨界流体とは、超臨界流体に準ずる流体で、具体的には、上記臨界点における温度（臨界温度）と圧力（臨界圧力）を T_c （絶対温度）と P_c （MPa）としたときに、下記式を満たす温度 T （絶対温度）と圧力 P （MPa）で臨界点を超えない状態（超臨界状態ではない状態）にある流体をいう。

【0023】 $T \geq 0.8 T_c$

$P \geq 0.8 P_c$

【0024】本発明における前記原料と超臨界流体又は亜臨界流体との接触は、原料と、超臨界流体又は亜臨界流体を形成する物質を耐圧密閉容器に入れ、加熱・加圧し、原料と共に入れた物質を超臨界流体又は亜臨界流体とし、耐圧密閉容器内で両者を混合状態におくことを行うことができる。この加熱・加圧は、超臨界流体又は亜臨界流体を形成する物質によっても相違するが、反応の容易さ、使用装置のコスト抑制と、運転エネルギーの節減などの観点から、 $350^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で、 $3\text{ MPa} \sim 50\text{ MPa}$ の圧力の範囲で行うことが好ましい。さらには、 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の温度で、 $4\text{ MPa} \sim 30\text{ MPa}$ の圧力の範囲で行うことが、装置コスト、装置運転コストの観点からより好ましい。

【0025】ここで、超臨界流体又は亜臨界流体を形成する物質は前記芳香族化合物を含有する原料と異なる物質でも、原料自体又は原料に含まれる芳香族化合物であってもよい。

【0026】前記芳香族化合物を含有する原料自体又は原料に含まれる芳香族化合物により超臨界流体又は亜臨界流体を形成する際には、別途超臨界流体又は亜臨界流体を形成する物質を添加しない場合もあり得る。この場合、「芳香族化合物を含有する原料を、 $350^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲内の温度、 $3\text{ MPa} \sim 50\text{ MPa}$ の範囲内の圧力下で超臨界流体又は亜臨界流体と接触させる工程」は、「芳香族化合物を含有する原料自体又は原料に含まれる芳香族化合物を、 $350^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲内の温度、 $3\text{ MPa} \sim 50\text{ MPa}$ の範囲内の圧力下で超臨界流体又は亜臨界流体とする工程」を意味する。

【0027】かかる超臨界流体又は亜臨界流体を形成する物質は、前記原料、前記原料を溶解する溶媒、前記触媒を溶解する溶媒、原料の反応を助長する媒体となる流体から選ばれ得る。前記原料を溶解する溶媒、前記触媒を溶解する溶媒、原料の反応を助長する媒体の超臨界又は亜臨界流体は、前記原料からのナノカーボン材料の合成を促進する媒体（反応促進媒体）として機能しているものと推測される。そこで、上記加熱・加圧は、臨界温度と臨界圧力を超えていることが好ましい。また、原料自体が超臨界流体又は亜臨界流体にある場合には、非常に活性な状態にあり反応が起きやすい状態にある。本発明によるナノカーボン材料の合成では、合成時に用いる、原料も原料以外の流体も超臨界状態にあることが最も好ましい。

【0028】本発明での原料以外の超臨界流体又は亜臨界流体を形成する物質は、 $350 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲内の温度、 $3\text{ MPa} \sim 50\text{ MPa}$ の範囲内の圧力、のいずれをも満たす任意の条件下で超臨界流体となる物質で、具体的には、前記原料の芳香族化合物を溶解する溶媒、前記触媒を溶解する溶媒、亜酸化窒素及びアンモニアの内から選択される一種又は二種以上の混合物を用いること

ができる。合成されるナノカーボン材料のサイズが前記触媒粒子のサイズに大きく依存することが多分にあり、均一なナノカーボン材料を得るためには、前記触媒粒子を微細化すると共に、均一に前記原料と接触させることが好ましい。このため、前記原料の溶媒と前記触媒の溶媒を前記原料及び前記触媒と混合するのがより好ましい。上記原料の芳香族化合物もしくは触媒を溶解する溶媒は、好ましくは、20℃、1気圧(0.1013MPa)で溶質(芳香族化合物もしくは触媒)を2モル%以上溶解するものであり、具体的には、二酸化炭素、水、アルコール、エーテル、が挙げられ、一種又は二種以上の混合物を用いることができる。これらの中でも、安価で入手しやすく、しかも取り扱い性に優れることから、二酸化炭素、水、メタノール、エタノールがより好ましい。また、二酸化炭素は、溶媒として機能するほかに、二酸化炭素自体が反応性に乏しいことから、原料の分子同士の衝突確率を低下させて副反応が起きるのを抑制していると推測され、上記溶媒の中では最も好ましい。ちなみに、二酸化炭素が超臨界流体となる臨界温度と臨界圧力は、31℃、7.4MPaである。また、水が超臨界流体となる臨界温度と臨界圧力は、374℃、22.0MPaである。また、原料に用いる芳香族化合物の例としては、トルエンが超臨界流体となる臨界温度と臨界圧力は、319℃、4.11MPaで、ナフタレンが超臨界流体となる臨界温度と臨界圧力は、475℃、4.11MPaである。

【0029】なお、原料として、それ自体が、350～800℃の範囲内の温度、3MPa～50MPaの範囲内の圧力、のいずれをも満たす任意の条件下で超臨界流体となる物質を用いることにより、かかる条件において原料自体が非常に活性となり、反応が進行しやすくなるので好ましい。

【0030】前記原料の分子同士の衝突確率を低下させて副反応が起きるのを抑制して所望のナノカーボン材料を高純度で合成するために、前記原料の他に、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス、から選択される少なくとも一種以上の不活性ガスを添加することも好ましい。

【0031】原料と超臨界流体又は亜臨界流体の接触には、遷移金属及び遷移金属化合物から選択される一種又は二種以上を介在させることが好ましい。遷移金属や遷移金属化合物を介在させると、遷移金属や遷移金属化合物を基点に原料からナノカーボン材料が形成され、成長する。これは、遷移金属や遷移金属化合物が触媒的な作用をなすためと推測される。

【0032】遷移金属や遷移金属化合物は、前記原料と超臨界流体又は亜臨界流体を形成する物質と共に耐圧密閉容器に入れられ、前記原料と超臨界流体又は亜臨界流体が接触する際に両者と接触状態におかれるが、この遷移金属や遷移金属化合物は、外添したもののだけでなく、前記原料中に当初から含まれているものや、原料と

超臨界流体又は亜臨界流体との接触によって生成されたものであっても良い。

【0033】上記遷移金属、遷移金属化合物を構成する遷移金属元素としては、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Ta, W, Pt, Auが挙げられる。中でも、Ni, Co, Fe, Cu, Cr, W, Mo, Ti, V, Mn, Ru, Rh, Pd, Agがより好ましい元素で、Ni, Co, Fe, Cu, Cr, W, Mo, Tiが最も好ましい元素である。

【0034】上記遷移金属化合物としては、遷移金属硫化物、遷移金属炭化物、有機遷移金属化合物、遷移金属窒化物、遷移金属酸化物、遷移金属の塩、であることが好ましい。上記遷移金属の塩は、本発明の製造方法の反応で、還元あるいは酸化して、遷移金属または遷移金属酸化物と成り、酸で溶解して遷移金属の塩として回収できるので、触媒として再利用できるので、好ましい。

【0035】上記遷移金属硫化物の好ましい例としては、硫化ニッケル、硫化鉄、硫化コバルト、硫化銅、硫化チタン、硫化タングステン、硫化モリブデンが挙げられる。上記遷移金属炭化物の好ましい例としては、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化チタンが挙げられる。また、上記有機遷移金属化合物の好ましい例としては、フェロセン、ニッケロセン、ギ酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ニッケルフタロシアニン、コバルトフタロシアニン、銅フタロシアニン、ニッケルアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナート、銅アセチルアセトナート、ニッケルカルボニル、コバルトカルボニル、鉄カルボニル、ビス(トリフェニルホスフィン)ジカルボニルニッケル、ジプロモビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル及びクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムが挙げられる。

【0036】本発明の方法で得られるナノカーボン材料を構成するユニットの直径が、上記触媒の粒子サイズに依存する場合は、上記触媒粒子サイズの制御が重要である。直径が小さく均一なサイズのナノカーボン材料を得るためには、(i)触媒を微粒子として、原料と十分に接触させる、(ii)担体に触媒を分散して担持する、(iii)上記触媒を溶解する溶媒の導入、(iv)触媒が凝集するのを防ぐためにさらに界面活性剤を導入する、のいずれか、もしくは複数を用いることが好ましい。触媒と原料との接触を充分とすることや、触媒の凝集を防ぐことによって、単位触媒量あたりのナノカーボンの収量を増やすことが可能になる。

【0037】本発明においては、原料と超臨界流体又は亜臨界流体の接触時に、ナノカーボン材料の合成をさらに促進する上で、上記遷移金属や遷移金属化合物に、イオウ及びイオウ化合物から選択される一種又は二種以上を添加してもよい。これらは、ナノカーボン材料の成長

方向の制御に有効な場合がある。上記イオウ化合物としては、チオール、チオアセトアミド、チオナフテン、チオセミカルバジド、チオ尿素、チオフエンが好ましく、特にチオールが好ましい。これらのイオウ、イオウ化合物は、外添したもののだけではなく、前記原料中に当初から含まれているものであっても良い。特に前記原料中にはイオウ及び／又はイオウ化合物を含むものも少なくなく（例えばピッチ、ピッチコークス、石油コークス、コールタールなど）、この原料中に含まれるイオウ及び／又はイオウ化合物をもってこれらの外添に代えることもできる。

【0038】上記チオールの例としては、1-オクタンチオール（n-オクチルメルカプタン）、1-デカンチオール（n-デシルメルカプタン）、1-ドデカンチオール（n-ドデシルメルカプタン）、n-ブチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、エチルメルカプタン、メチルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、チオフエノールが挙げられる。

【0039】本発明は、熱処理工程を有することが好ましい。すなわち、前記遷移金属及び／又は遷移金属化合物を存在させた状態下において、超臨界流体又は亜臨界流体と接触処理された原料に、この接触による処理後、熱処理を施すことが好ましい。熱処理により、残留する不純物を除去することができる。また、通常、原料に上記超臨界流体又は亜臨界流体との接触処理を施すことで、ナノカーボン材料が形成された後、この熱処理を施すことでナノカーボン材料の純度を高め、グラフェン構造の発達を向上させることができる。上記熱処理前あるいは後に、酸等で洗浄することによって触媒を除去することも好ましい。

【0040】上記熱処理は、上記不純物の除去及び収率の向上の観点から、400～2800℃の温度で行うことが好ましい。また、同様の観点から、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、アルゴンガス、ヘリウムガス及び窒素ガスから選択される一種又は二種以上の混合ガスが好ましい。

【0041】上記熱処理は、より確実な不純物の除去と、収率の向上を図る上で、温度を変えて複数回施すことが好ましい。例えば、上記温度範囲の低温側で熱処理した後、上記温度範囲の中～高温側で熱処理することが好ましい。具体的には、400～800℃で熱処理した後に900～2800℃で熱処理することが好ましく、400～800℃の低温で熱処理した後に1000～2400℃で熱処理することがナノカーボン材料のグラフェン構造を発達させるためにはさらに好ましい。また、複数回熱処理を施す場合、熱処理と熱処理の間で、ミルなどによる破碎を施すと、熱処理の効果を高めることができるので好ましい。2400～2800℃での熱処理は黒鉛構造を発達させやすいと考えられる。

【0042】本発明の合成方法にて得られるナノカーボ

ン材料は、原料及び触媒、超臨界流体あるいは亜臨界流体の物質、合成の温度・圧力の条件によって異なるが、そのナノカーボン材料の一次粒子を構成するユニットの走査電子顕微鏡から観察される形状は、ミミズ状（ワーム状）、チューブ状、粒状ナノカーボンが集合して棒状になった形状、枯れ枝状、珊瑚状、フィラメント状から選択される形状である。これらユニットが集合したものが、本発明の製造法にて得られる。上記形状のナノカーボン材料の一次粒子を構成するユニットの直径は、2nm～400nmの範囲にあり、その長さは100nm～10000nmの範囲にある。また、本発明の製造方法では、ワーム状のナノカーボン材料がより高純度で得られやすい。また、上記ワーム状ナノカーボンの直径は、10～50nmのものが得られやすい。上記一次粒子は、上記ユニットそのもの、あるいは上記ユニットの集合体として観察される。

【0043】さらに、上記ユニットの透過顕微鏡観察から、本発明によって得られるナノカーボン材料は、

(a) グラフェンシートが積層されたものが柱状構造に発達したもの、(b) グラフェンシートがカップ状に形成され、そのカップが積み重なって発達したもの、

(c) グラフェンシートが単層あるいは多層に捲かれたもの、(d) グラフェンシートが層状に発達し、末端が閉じたもの、(から選択されるマイクロ構造を有する。上記(a)の構造のものの直径は20nm～400nmの範囲にあり、上記(b)の構造のものの直径は10nm～50nmの範囲にあり、上記(c)の構造のものの直径は0.4nm～10nmの範囲にあり、上記(d)の構造のものの末端が閉じた部分は0.4nm～5nmの範囲にある。上記、本発明の方法で生成されるワーム状ナノカーボンは上記形状(a)及び(b)の微細構造が高純度、高収率で得られ易い。

【0044】また、上記ナノカーボン材料は、多くの場合、用いた遷移金属元素含有触媒を基点に発達すると考えられ、合成されたナノカーボン材料の多くが先端に前記触媒由来の遷移金属あるいは遷移金属化合物を残留している。残留遷移金属元素は酸などで溶解することで除去することができる。

【0045】本発明においては、上記熱処理工程後に、精製工程を有することが好ましい。

【0046】本発明において、前記遷移金属、遷移金属化合物として、例えば鉄、ニッケル、コバルト又はこれらの化合物のように、磁性体である遷移金属又は遷移金属化合物を使用した場合、得られるナノカーボン材料は、これらの磁性体を含有したものとなる。したがって、磁石（電磁石、永久磁石）を用いてこの磁性体を含有するナノカーボン材料を捕集し、純度を高めることができる。具体的には、アルコールや水等の液体に、上記ナノカーボン粒子を超音波照射などで分散させた後、磁石を用いて捕集することで、ナノカーボン材料の純度を

高めることができる。

【0047】本発明における精製工程は、上記磁石による精製を行うものとする他、前記遷移金属や遷移金属化合物、由来のナノカーボン材料に残る残留物を、酸（例えば硝酸、塩酸、硫酸、フッ酸など）又はアルカリ（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）によって溶解除去し、洗浄・乾燥を施す工程も用いることができる。

【0048】ナノカーボン材料は、その用途によっては、ナノカーボン材料を構成するユニット内部もしくは先端部に、前記触媒由来の残留物を有しているのが好ましい場合もある。このような場合、上記酸又はアルカリによる精製はことさら施す必要はない。しかし、前記触媒由来の遷移金属、遷移金属化合物、の残留が悪影響を及ぼす恐れのある用途に用いる場合には上記酸又はアルカリによる精製工程を施すことが好ましい。

【0049】さらに本発明における精製工程は、上記磁石による精製を施した後に上記酸又はアルカリによる溶解除去と洗浄・乾燥を施す工程とすることもできる。

【0050】なお、上記磁石による精製の場合も、酸又はアルカリによる精製の場合も、精製処理に先立って、ミルなどによる破碎を施すと精製効率を向上させることができるので好ましい。

【0051】以上説明した本発明の一例に係る製造方法のフローチャートを図1に示す。図1におけるステップ1は、原料、触媒、必要に応じて、（前記原料を溶解する溶媒、前記触媒を溶解する溶媒、原料の反応を助長する媒体の）反応促進媒体、不活性ガスを耐圧反応容器に入れる準備工程である。ステップ2は、耐圧反応容器内でこれらを加熱・加圧し、原料及び／もしくは反応促進媒体を超臨界流体あるいは亜臨界流体にして原料と接触させる接触処理工程、ステップ3は、この接触処理工程を経た処理物（前駆体）を、好ましくは不活性ガス雰囲気下で400～2800℃に加熱して熱処理する熱処理工程である。また、ステップ4は、熱処理工程を経たナノカーボン粒子を前記磁石による精製及び／又は酸又はアルカリによる精製を施す精製工程である。ただし、得られたナノカーボン材料の用途によっては、ステップ3、ステップ4の工程を実施する必要はない。

【0052】上記製造方法によりナノカーボン材料を調製する反応装置の一例としては、図7に示されるように、圧力計703、加熱ヒーター704、安全弁705を備えた耐圧反応容器702が用いられる。図7における700は原料、701は反応促進媒体及び触媒である。少なくとも702の耐圧容器内壁の材質は、好ましくはステンレス、より好ましくは、Ni-Mo合金から成っているのが耐食性の点で望ましい。図7には不図示であるが、反応をより均一に進めるために攪拌機構を反応装置に設けた方がよい。また、原料からの収率を上げるために、未反応原料を含む反応生成物から所望の反応

生成物（ナノカーボン材料）を分離し、再び、原料を反応容器に戻す循環型の反応装置（不図示）を用いるのがより好ましい。

【0053】上記ナノカーボン材料の形状は走査型電子顕微鏡（SEM）で、微細構造は透過型電子顕微鏡（TEM）観察で確認することができる。

【0054】ナノカーボン材料に含まれる非晶質分の含まれる割合は、X線回折、レーザーラマン分析の分析手法で解析できる。カーボンナノチューブのラマン散乱スペクトルでは、1528～1606 cm^{-1} 付近に、さらに1353 cm^{-1} 、2700 cm^{-1} 付近にもラマン線が観察される。X線回折ピークは、純度が高ければシャープで、非晶質が多く含まれればブロードとなる。また、非晶質炭素が多く含まれていれば、ラマンスペクトルの1353 cm^{-1} 付近のピークが大きく観察される。したがって、ナノカーボン材料の純度は、主に走査型電子顕微鏡による形状確認により評価され、その他に、TEM観察、X線回折ピークの半価幅、ラマンスペクトルの1528～1606 cm^{-1} 付近のピーク強度に対する1353 cm^{-1} 付近のピーク強度比などで評価することができる。

【0055】また、リチウム二次電池の負極材料としての性能評価は、ナノカーボン材料からなる電極を作用極、リチウム金属を対極、リチウム塩を非水溶媒に溶解したものを電解液としてセルを構成し、電気化学的にリチウムをナノカーボン材料からなる電極に挿入脱離し、挿入に伴う電気量と脱離に伴う電気量を比較することによって行うことができる。挿入に伴う電気量と脱離に伴う電気量との差が小さく、これらの電気量の絶対値が大きいほど、リチウム二次電池の負極材料として優れているといえる。

【0056】FEDの陰極としての性能評価は、減圧下で、ナノカーボン材料から成る電極を陰極として、対向する陽極との間に電界を印加した場合の単位面積あたりの電流値を測定することによって行うことができる。

【0057】水素吸蔵の性能評価は、低温下で水素ガスを吸蔵させた後、昇温して脱離した水素量を計測し、単位重量当たりの水素吸蔵量を求めることを行うことができる。

【0058】得られたナノカーボン材料を燃料電池の白金等の触媒担持層に用いる場合の性能評価としては、ナノカーボンの比表面積と電子伝導が重要であるために、比表面積測定、比抵抗測定、ナノカーボンに担持された白金等の触媒粒子の直径、白金等の触媒を担持したカーボン層を用いた燃料電池の出力特性の評価が挙げられる。上記比表面積は高いものがよく、比抵抗値は低い方がよく、担持される白金等の触媒粒子は小さい方がよい。

【0059】本発明のナノカーボン材料は、比抵抗が低く、比表面積が高い。燃料電池の電極表面の触媒層には、カーボンブラックに白金等の触媒粒子を担持して使

用されている。本発明のナノカーボン材料はカーボンブラックより比表面積が高く、白金等の触媒粒子を担持しやすく、担持される白金等の触媒粒子を小さくできる。白金等の触媒粒子が小さくなれば触媒重量当たりの比表面積が大きくなり、同じ重量触媒を担持したカーボンブラックよりも触媒としての性能が高まる。そのため、白金等の触媒粒子を担持したカーボンブラックの触媒層と同じ性能を得るには、少ない触媒量でよいことになり、本発明のナノカーボンを用いれば燃料電池のコストを低減することができる。また、カーボンブラックに比べて

【0060】本発明によって製造したナノカーボン材料は、リチウム二次電池の電極極材料、FEDの陰極材料、水素吸蔵システムの水素吸蔵材料として用いることができる。以下、これらの用途に用いる場合について説明する。

【0061】〔リチウム二次電池〕リチウム二次電池（ここでは、いわゆるリチウムイオン二次電池も含めてリチウム二次電池と呼ぶことにする）にナノカーボン材料を応用する場合は、ナノカーボン材料を負極材料として使用するのが好ましい。図2は、リチウム二次電池の構成概念図である。図2において、201は負極、202はイオン伝導体、203は正極、204は負極端子、205は正極端子、206は電池ハウジング（電槽）である。図2の負極201は図3の電極構造体305から構成される。

【0062】図3において、300は集電体、301はナノカーボン材料粉末、302は結着剤、303は導電補助材、304は活物質層である。

【0063】図3のナノカーボン材料から成る電極構造体305は、次のようにして形成することができる。

【0064】すなわち、ナノカーボン材料粉末301に、有機高分子からなる結着剤302を混合し、必要に応じて適宜導電補助材303、溶媒を添加し混合し、この混合物を銅箔等の集電体300上に配置して負極活物質層304を積層することで電極構造体305を形成することができる。この電極構造体305は、図2の電池の負極201として使用する。

【0065】図2の正極203としては、リチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属リン酸化合物、もしくはリチウム-遷移金属硫化物の粉末に、黒鉛粉末等の導電補助材、有機高分子からなる結着剤、溶媒を適宜添加混合し、この混合物をアルミニウム箔などの集電体上に配置して正極活物質層を形成したものをを用いることができる。

【0066】上記負極201と正極203の間に、リチウム塩の電解質を保持した微孔性ポリオレフィン系フィ

ルムをセパレータとして配置し、イオン伝導体202として機能させ、リチウム二次電池が形成される。

【0067】上記結着剤としては、ポリフッ化ビリニデン等のフッ素樹脂あるいはポリビニルアルコール等の水溶性高分子が用いられる。上記電解質としては、リチウムイオン（ Li^+ ）とルイス酸イオン（ BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 BPh_4^- （Ph：フェニル基））からなるリチウム塩を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の有機溶媒に溶解した電解液を使用するか、もしくは、高分子を添加してゲル化したものであってもよい。上記セパレータの微孔性ポリオレフィン系フィルムとしては、ポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルムが使用される。上記正極材料のリチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属リン酸化合物もしくはリチウム-遷移金属硫化物の遷移金属元素としては、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄などが好ましく使用される。

【0068】〔FED〕図4は、FEDの概略断面構成図である。図4において、400は絶縁基板（ガラス基板）は、401は裏面電極（陰極電極）、402はカーボンナノチューブ層（陰極）、403は絶縁スペーサー（隔壁）、404は蛍光体層、405は透明電極（陽極）、406は表面マスク、407は透明表面材（ガラス板）、408は真空を表す。

【0069】図4のFEDは、ガラス基板400上に金属電極401のパターンを配し、その金属電極401のパターン上に上記ナノカーボン材料粉末に結着剤を混合し溶剤を添加してペースト化したものをスクリーン印刷などの手法で塗布し乾燥焼成して形成した陰極402、ガラス基板407上に透明電極405パターンを形成し、その透明電極パターン（陽極）405上に蛍光体層404をスクリーン印刷などの手法で塗布し、上記陽極405と陰極402を対向させ、その間にスペーサー（隔壁）403を配し、真空に排気して形成することができる。

【0070】ナノカーボン材料からの電界放出の電流-電圧特性は、図5に示される概略断面構造の素子を形成し、電流導入端子付きの真空チャンバーに挿入し、陽極504とナノカーボン材料から成る陰極501間に電圧を印加して電流を計測することで得ることができる。

【0071】図5において、500は絶縁基板、501は陰極、502はナノカーボン材料の陰極、503は絶縁スペーサー、504は陽極、505は陰極リード、506は陽極リードである。

【0072】図5の電界放出の電流-電圧特性計測用素子は、一例としては、ナトリウムフリーのガラス基板（例えばコーニング社製#7059ガラス）500に電極の引き出し部を備えた陰極パターンがエッチングで抜かれたマスクなどを密着させた後、クロム（50nm）

／アルミニウム（300 nm）／クロム（50 nm）の膜を電子ビーム蒸着等の方法で蒸着して陰極パターンを得る。ついで、粉碎したナノカーボン材料をイソプロピルアルコールに超音波照射で分散し、前記陰極パターンを浸し、対向電極との間に直流電界をかけてナノカーボンをその陰極パターン上に電着して、陰極501を形成する。次に、厚み約20 μm程度の雲母等の絶縁材料を絶縁スペーサー503として陰極上に貼り付け、その上に陽極としてのアルミニウム板を陽極504として貼り付け、クロム／アルミニウム／クロムの引き出し電極に陰極端子を接続し、アルミニウム板に陽極端子を接続して作製することができる。上記ナノカーボン材料からの電界放出の電流－電圧特性の測定は、を真空度を 10^{-3} Pa以下に保持した真空チャンバーの中に上記素子を収納して行うことができる。

【0073】〔水素吸蔵材料〕予め、容積が計測されたナノカーボン材料充填容器と、やはり容積が計測された水素貯蔵容器とを開閉バルブを介して接続した図6の測定装置にて、カーボンナノチューブの水素吸蔵能を計測できる。

【0074】図6において、600は高圧水素ボンベ、601は水素貯蔵容器、602はナノカーボン材料充填容器、603は温度コントローラー、604は真空ポンプ、605は圧力計、606は真空計、607は調圧弁、608、609、610、611、612、613は開閉バルブである。

【0075】ナノカーボン材料充填容器602には、開閉バルブ611、612、613を介して結合された真空計605と、開閉バルブ611、612を介して結合された真空ポンプ604が設けられ、開閉バルブ609を介して圧力計605が接続され水素貯蔵容器601には、開閉バルブ608と調圧弁607を介して水素ボンベ600が結合されている。

【0076】十分に乾燥したナノカーボン材料粉末の重量を計測し、ナノカーボン材料粉末充填容器602に、被測定物であるナノカーボン材料粉末を挿入し、真空ポンプ604で高真空領域まで脱気した後、所定の圧力になっている水素貯蔵容器601からナノカーボン材料粉末充填容器602に開閉バルブ610、611を開いて水素を導入し、所定時間の経過後、導通した二つの容器（601と602）の水素圧力を計測し、最初の水素貯蔵容器601の水素圧と二つの容器の容積から、ナノカーボン材料粉末の単位重量当たりの水素吸蔵量を計算することができる。実際には、ナノカーボン材料粉末充填容器602に導入する水素の圧力を変化させながら、平行圧力時の吸蔵・放出量を測定し、単位重量当たりの水素吸蔵量を計算する。

【0077】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるもので

はない。

【0078】実施例1

内容積96 mlの Hastelloy（登録商標：Ni-Mo合金）製耐圧容器に、2.5 gのトルエン（臨界温度：319℃、臨界圧力：4.11 MPa）、0.2 gのニッケロセンを入れて混合させた後、30 gのドライアイスを追加して密封し、温度450℃、圧力12.0 MPaで6時間反応させて、ナノカーボン材料0.4 gを得た。得られたナノカーボン材料の一部をアルゴン気流中にて、1500℃で2時間熱処理して熱処理後のナノカーボン材料をも調製した。なお、ここでドライアイスの代わりに二酸化炭素の高圧ボンベを用いて、外部から二酸化炭素を反応容器中に供給することも可能である。

【0079】前記反応圧力の調整は、ドライアイスが気化して炭酸ガスになることを利用して、この炭酸ガスを反応容器外に排出することで行った。具体的には、予め、反応容器の加熱前の圧力と反応容器の温度上昇に伴う圧力上昇の関係、温度－圧力曲線を計測しておき、所定の温度での所望の圧力になるように、加熱前に炭酸ガスを反応容器外に排出することで、上記圧力調整を行った。この圧力調整はドライアイスの温度下で行うため、原料となるトルエン等の芳香族化合物の蒸気圧は極めて低く、反応容器外に排出される原料は無視できる。

【0080】上記操作で得られた熱処理前後のナノカーボン材料を、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡で観察し、X線回折分析と、BET（Brunauer-Emmett-Teller）法による比表面積測定を行った。

【0081】走査電子顕微鏡観察では、熱処理前後で得られたナノカーボン材料を構成するユニット形状はほとんど変化せず、図7に示すように、平均直径約20～30 nm、平均の長さ約200～500 nmの、ほぼ均一な無数のワーム状で、ユニット先端には、ニッケル金属粒子を有していた。なお、図7のワーム状ナノカーボンのユニットの模式図は図11の（1）に相当する。電子顕微鏡観察では、ワーム状以外の異なる形状のものがなく、ほぼ100%の純度のものであると推察される。なお、先端の粒子がニッケル金属粒子であることは、XMA（X線マイクロアナリシス）分析とX線回折分析結果から決定された。

【0082】透過電子顕微鏡写真からの観察では、図11の（2）の模式図のようにカップが積み重なってワーム状に成っているように見えた。また、熱処理前後の比較では、熱処理によってグラフェン構造が発達するためか、熱処理後のナノカーボン材料の格子像は熱処理前に比べてはっきりしていた。図8は1500℃で熱処理した後の得られたナノカーボン材料の透過電子顕微鏡写真である。

【0083】X線回折分析の結果、主ピークから計算される面間隔は3.4 nmであった。

【0084】BET比表面積の測定結果では、得られた

熱処理前のナノカーボン材料は $260\text{ m}^2/\text{g}$ 、 1500°C 熱処理後のものは $140\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有していた。

【0085】について、上記操作で得られた熱処理後のナノカーボン材に残留するニッケルを塩酸と硝酸で溶解除去し、イオン交換水で洗浄後、空气中 350°C で熱処理し、電界放出特性測定サンプルとした。次に、図5の構造の素子の陰極の電極上に電着により上記サンプルのナノカーボン材料層を形成し、真空にひかれたチャンバー内で素子に電界を印加して電界放出の電流-電圧特性計測をした。その結果、市販の多層ナノチューブ（本荘ケミカル株式会社製）の約10倍程度優れた電子放出特性を有することがわかった。

【0086】また、図6の構成の水素吸蔵能測定器での測定では、ニッケル金属を残留した熱処理前の得られたナノカーボンでは、市販の多層カーボンナノチューブ（本荘ケミカル株式会社製）と同程度の水素吸蔵能であることがわかった。

【0087】実施例2～実施例4

実施例1において、ドライアイスの気化後の圧力を調整して、反応圧力を 8.4 MPa 、 6.0 MPa 、 4.6 MPa とし、それ以外は実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を行った例をそれぞれ、実施例2、3、4とし、生成したナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察と収量を計測した。得られたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察では、実施例1と同様なワーム状のナノカーボンが観察された。

【0088】実施例5及び比較例1

実施例1において、ドライアイスの気化後の圧力を調整して、反応圧力を 3.3 MPa とした場合、 0.7 Pa とした場合、をそれぞれ実施例5、比較例1とし、反応圧力以外は実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を試みた。実施例5においては、実施例1に比較して、生成したナノカーボン材料の収量が急激に低下した。比較例1においては、ナノカーボン材料の生成は認められなかった。

【0089】実施例6

実施例1において、反応圧力を 450°C から 350°C に変え、反応圧力を 9.4 MPa とし、それ以外は実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を行った。生成したナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察と収量を計測した。得られたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡

観察では、実施例1と同様なワーム状のナノカーボンが観察されたが、収量は実施例1と比較して低下した。

【0090】比較例2

実施例1において、反応圧力を 450°C から 300°C に変え、反応圧力を 7.9 MPa とし、それ以外は実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を試みたが、ナノカーボン材料の生成は認められなかった。

【0091】実施例7

実施例1において、原料にさらにエタノールを 0.25 g 加え、反応圧力を 12.9 MPa とした以外は、実施例1と同様にして、ナノカーボン材料を調製した。生成されたナノカーボン材料の収量が実施例1よりも増加していることを確認した。また、得られたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察では、実施例1と同様なワーム状のナノカーボンが観察された。

【0092】比較例3

実施例1において、原料のトルエンを用いることなくドライアイスと触媒のニッケロセンのみを容器に入れ、反応圧力を 12.4 MPa とした以外は、実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を試みたが、ナノカーボン材料の生成は認められなかった。

【0093】実施例8

実施例1において、ドライアイスの仕込みをやめて、すなわち CO_2 のない条件で、反応圧力を 8.6 MPa にした以外は、実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を試みたが、生成したナノカーボン材料の収量は少なかった。

【0094】実施例1から実施例8、比較例1から比較例3までのナノカーボン合成条件と規格化した収量（表1中の1.00は 0.4 g に相当）の関係を表1にまとめた。この表1の実施例1～4と実施例5、比較例1、2の結果から、トルエン（臨界温度： 319°C 、臨界圧力： 4.11 MPa ）を原料にした場合、臨界圧力未満あるいは臨界温度未満では、急激に収量が低下し、亜臨界状態にもない場合にはナノカーボンの生成が観察されないことがわかった。また、実施例2と実施例8の結果から、二酸化炭素の存在が収量増加をもたらすこともわかった。さらに、実施例1及び実施例7の結果から、溶媒のエタノールの添加も収量増加に効果があることがわかった。

【0095】

【表1】

熱処理前のナノカーボン材料は $260\text{ m}^2/\text{g}$ 、 1500°C 熱処理後のものは $140\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有していた。

【0085】について、上記操作で得られた熱処理後のナノカーボン材に残留するニッケルを塩酸と硝酸で溶解除去し、イオン交換水で洗浄後、空气中 350°C で熱処理し、電界放出特性測定サンプルとした。次に、図5の構造の素子の陰極の電極上に電着により上記サンプルのナノカーボン材料層を形成し、真空にひかれたチャンバー内で素子に電界を印加して電界放出の電流-電圧特性計測をした。その結果、市販の多層ナノチューブ（本荘ケミカル株式会社製）の約10倍程度優れた電子放出特性を有することがわかった。

【0086】また、図6の構成の水素吸蔵能測定器での測定では、ニッケル金属を残留した熱処理前の得られたナノカーボンでは、市販の多層カーボンナノチューブ（本荘ケミカル株式会社製）と同程度の水素吸蔵能であることがわかった。

【0087】実施例2～実施例4

実施例1において、ドライアイスの気化後の圧力を調整して、反応圧力を 8.4 MPa 、 6.0 MPa 、 4.6 MPa 、とし、それ以外は実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を行った例をそれぞれ、実施例2、3、4とし、生成したナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察と収量を計測した。得られたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察では、実施例1と同様なワーム状のナノカーボンが観察された。

【0088】実施例5及び比較例1

実施例1において、ドライアイスの気化後の圧力を調整して、反応圧力を 3.3 MPa とした場合、 0.7 Pa とした場合、をそれぞれ実施例5、比較例1とし、反応圧力以外は実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を試みた。実施例5においては、実施例1に比較して、生成したナノカーボン材料の収量が急激に低下した。比較例1においては、ナノカーボン材料の生成は認められなかった。

【0089】実施例6

実施例1において、反応圧力を 450°C から 350°C に変え、反応圧力を 9.4 MPa とし、それ以外は実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を行った。生成したナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察と収量を計測した。得られたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡

観察では、実施例1と同様なワーム状のナノカーボンが観察されたが、収量は実施例1と比較して低下した。

【0090】比較例2

実施例1において、反応圧力を 450°C から 300°C に変え、反応圧力を 7.9 MPa とし、それ以外は実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を試みたが、ナノカーボン材料の生成は認められなかった。

【0091】実施例7

実施例1において、原料にさらにエタノールを 0.25 g 加え、反応圧力を 12.9 MPa とした以外は、実施例1と同様にして、ナノカーボン材料を調製した。生成されたナノカーボン材料の収量が実施例1よりも増加していることを確認した。また、得られたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察では、実施例1と同様なワーム状のナノカーボンが観察された。

【0092】比較例3

実施例1において、原料のトルエンを用いることなくドライアイスと触媒のニッケロセンのみを容器に入れ、反応圧力を 12.4 MPa とした以外は、実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を試みたが、ナノカーボン材料の生成は認められなかった。

【0093】実施例8

実施例1において、ドライアイスの仕込みをやめて、すなわち CO_2 のない条件で、反応圧力を 8.6 MPa にした以外は、実施例1と同様にして、ナノカーボン材料の合成を試みたが、生成したナノカーボン材料の収量は少なかった。

【0094】実施例1から実施例8、比較例1から比較例3までのナノカーボン合成条件と規格化した収量（表1中の1.00は 0.4 g に相当）の関係を表1にまとめた。この表1の実施例1～4と実施例5、比較例1、2の結果から、トルエン（臨界温度： 319°C 、臨界圧力： 4.11 MPa ）を原料にした場合、臨界圧力未満あるいは臨界温度未満では、急激に収量が低下し、亜臨界状態にもない場合にはナノカーボンの生成が観察されないことがわかった。また、実施例2と実施例8の結果から、二酸化炭素の存在が収量増加をもたらすこともわかった。さらに、実施例1及び実施例7の結果から、溶媒のエタノールの添加も収量増加に効果があることがわかった。

【0095】

【表1】

実施例 No. 比較例 No.	トルエン 有無	CO ₂ 有無	エタノール 有無	温度 [℃]	圧力 [MPa]	規格化した 収量
実施例 1	有	有	無	450	12.0	1.00
実施例 2	有	有	無	450	8.4	1.00
実施例 3	有	有	無	450	6.0	0.78
実施例 4	有	有	無	450	4.6	0.37
実施例 5	有	有	無	450	3.3	0.09
比較例 1	有	有	無	460	0.7	0.00
実施例 6	有	有	無	350	9.4	0.08
比較例 2	有	有	無	300	7.9	0.00
実施例 7	有	有	有	450	12.9	1.68
比較例 3	無	有	無	450	12.4	0.00
実施例 8	有	無	無	450	8.6	0.18

【0096】実施例 9 及び実施例 10

実施例 1 において、原料のトルエンをベンゼンに替えた点、キシレンに替えた点、以外は実施例 1 と同様にして、ナノカーボン材料の合成を行った例をそれぞれ、実施例 9、10 とし、生成したナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察と収量を計測した。得られたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察では、いずれも実施例 1 と同様なワーム状のナノカーボンが観察された。原料にキシ

【0097】実施例 11～実施例 13

実施例 1 において、触媒のニッケロセンをギ酸ニッケル、ニッケル担持のアルミナ微粉末（細孔中にニッケル粉末を担持したアルミナ微粉末）、ニッケル金属粉（粒径 0.02～0.6 μm）にた点以外は実施例 1 と同様にして、ナノカーボン材料の合成を行った例を、それぞれ実施例 11、12、13 とした。得られたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察では、いずれも実施例 1 と同様なワーム状のナノカーボンが観察された。ニッケル担持のアルミナ微粉末を用いた実施例 12 のナノカーボンは触媒のニッケル金属が微小であるためか、ワーム状のナノカーボンの直径は他のものに比較して細かった。また、それに比べ粒径の大きなニッケル金属粉末を用いた実施例 13 では、ナノカーボンの最大直径は約 500 nm で他のものに比較して太く、その長さも最長のものは 5 μm 以上もあることが観察された。走査電子顕微鏡観察結果では、触媒粒径の大きいニッケル金属粉末を用いた場合には、中には、ニッケル金属粒子の両側にワーム状のナノカーボンが成長しているのが観察された。また、ニッケル金属粒子の触媒の場合は、透過電子顕微鏡写真から、図 11 の（3）の模式図のように、グラフェンシートが積層され、柱状に成長してワーム状ナノカーボンが形成されているような部分も観察された。

【0098】実施例 14

実施例 1 において、触媒のニッケロセンをフェロセンに替えて、それ以外は実施例 1 と同様にして、ナノカーボン材料の合成を行った。得られたナノカーボン材料の走

査電子顕微鏡観察では、実施例 1 とは異なり、図 12 の（1）の模式図のように、粒状のナノカーボンが集合して棒状になっているのが観察された。

【0099】実施例 15

実施例 1 において、ドライアイスの二酸化炭素に替えて、高圧アルゴンガスを導入して、それ以外は実施例 1 と同様にして、ナノカーボン材料の合成を行った。得られたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察では、実施例 1 と同様のナノカーボンが観察された。得られたナノカーボンの収量は、（二酸化炭素の場合の）実施例 1 より多少低下したが、実施例 8 より収量は多かった。

【0100】実施例 16

実施例 1 において、原料をトルエンに替えてピッチに、触媒をニッケロセンに替えて硝酸ニッケルに、ドライアイスをイオン交換水に替えて、温度 400℃、圧力 35 MPa で 10 時間反応させた以外は、実施例 1 と同様にして、ナノカーボン材料を調製した。

【0101】得られたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡観察では、図 12 の（2）の模式図のような、枯れ枝のような珊瑚状のナノカーボンが観察された。

【0102】実施例 17

内容積 200 ml のステンレス製耐圧容器に、24.0 g のピッチ（軟化点 108℃）、2.4 g の硫化ニッケル（NiS）粉末、2.4 g の炭化タングステン（WC）粉末、1.0 g の酸化ニッケル粉末を混合させた後、55.0 g のドライアイスを添加して密封し、温度 50℃、圧力 7.8 MPa で 12 時間反応させ、さらに温度 350℃、圧力 8.8 MPa で 10 時間反応させて、ナノカーボン材料を得た。得られたナノカーボン材料をアルゴン気流中にて、400℃で 10 時間熱処理し、さらに 900℃で 2 時間熱処理した。得られた熱処理済み生成物を遊星ボールミルで粉砕した後、アルゴンガス気流中にて、2300℃で 2 時間焼成してカーボン粉末を調製した。

【0103】上記焼成で得られたカーボン粉末を透過電子顕微鏡で観察した結果、図 13 の（1）の模式図のような多層のチューブ構造の集合体部分と、図 13 の（2）の模式図のような黒鉛構造の端部が閉じた構造の

部分を有するナノカーボン材料が確認された。図 10 として、得られたナノカーボン材料の透過電子顕微鏡写真を示す。

【0104】また、透過電子顕微鏡写真の観察から、得られたナノカーボン材料の、上記観察でチューブ構造に観察されたものの直径は約 3~6 nm で、それが集合した集合体の直径は 50 nm 以上で、その長さは約 200 nm 以上であることがわかった。

【0105】さらに、ここで得られたナノカーボン材料を負極に用いた、図 2 の構造のリチウム二次電池を作製した。それにより、黒鉛を負極に用いた電池と比べて、1. 2 倍の負極容量を有する電池が作製できることを確認した。

【0106】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、各種用途への可能性のあるナノカーボン材料を、安価な原料から製造でき、大量合成のスケールアップも容易である製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のナノカーボン材料の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図 2】リチウム二次電池の断面構成図の一例である。

【図 3】ナノカーボン材料から形成したリチウム二次電池用電極構造体の概略断面構成図の一例である。

【図 4】FED の主要部概略断面構成図の一例である。

【図 5】ナノカーボン材料の電界放出を確認するための素子の概略断面構成図の一例である。

【図 6】ナノカーボン材料の水素吸蔵性能を計測する装置の概略構成図の一例である。

【図 7】ナノカーボン材料を製造する装置の概略構成図の一例である。

【図 8】本発明の製造方法で調製されたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡写真の一例である。

【図 9】本発明の製造方法で調製されたナノカーボン材料の透過電子顕微鏡写真の一例である。

【図 10】本発明の製造方法で調製されたナノカーボン材料の透過電子顕微鏡写真の一例である。

【図 11】本発明の製造方法で調製されたナノカーボン材料の (1) は走査電子顕微鏡写真により観察された形状の模式図の一例、(2) は透過電子顕微鏡写真から推察される微細構造の一例、(3) は透過電子顕微鏡写真観察から推察される微細構造の模式図の一例である。

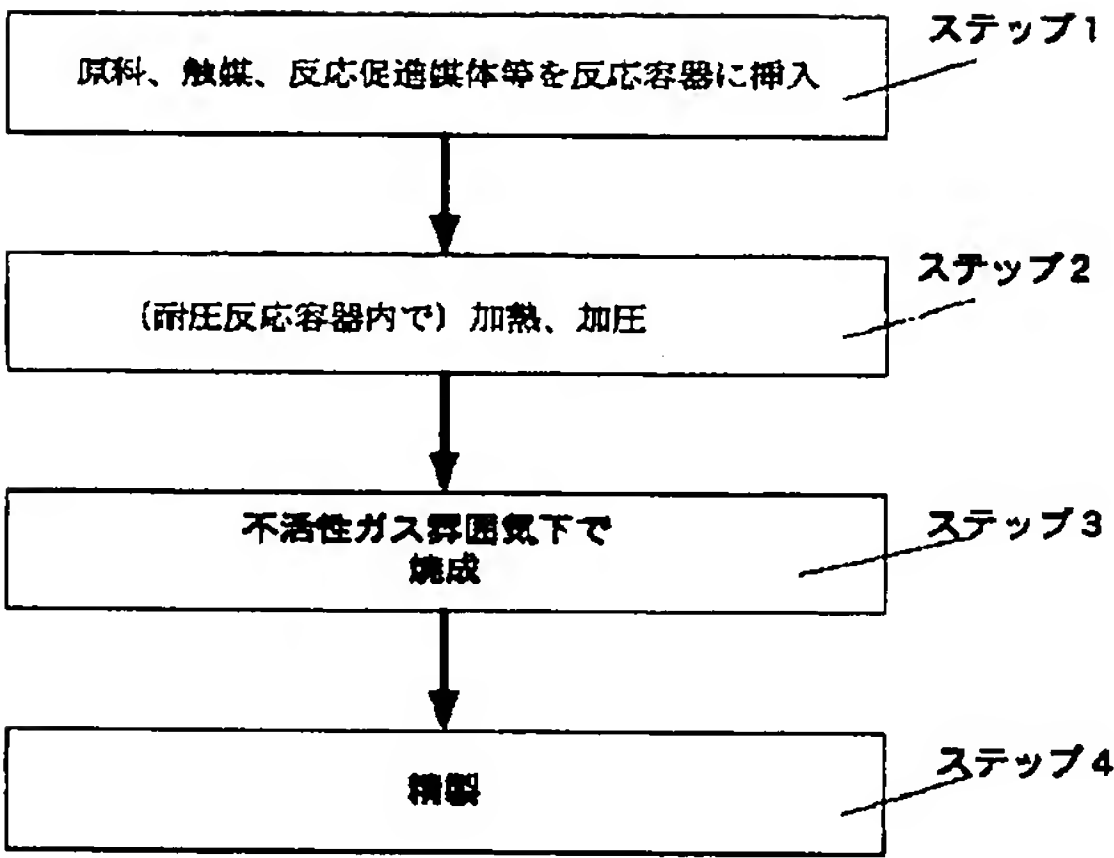
【図 12】(1) 及び (2) は本発明の製造方法で調製されたナノカーボン材料の走査電子顕微鏡写真により観察された形状の模式図の他の例である。

【図 13】(1) 及び (2) は本発明の製造方法で調製されたナノカーボン材料の透過電子顕微鏡写真から推察される構造の他の例である。

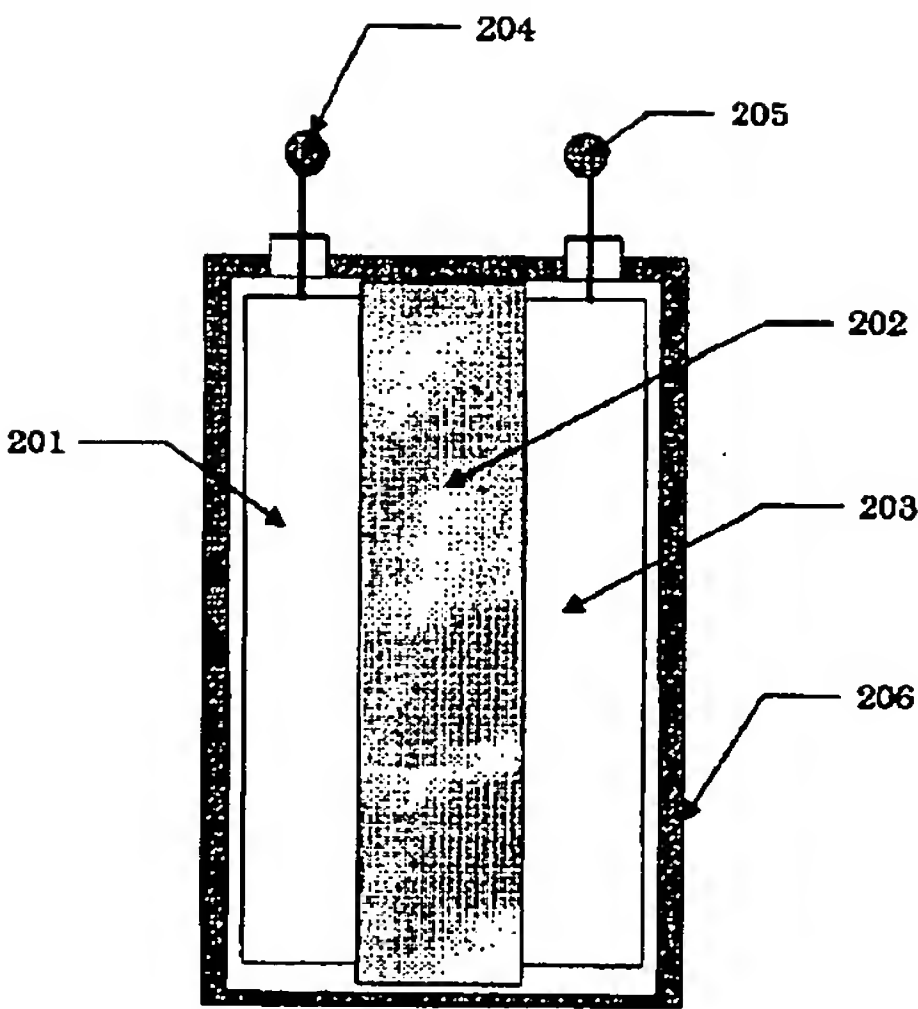
【符号の説明】

- 201 負極
- 202 イオン伝導体
- 203 正極
- 204 負極端子
- 205 正極端子
- 206 電池ハウジング (電槽)
- 300 集電体
- 301 ナノカーボン材料粉末
- 302 結着剤
- 303 導電補助材
- 304 活物質層
- 305 電極構造体 (負極)
- 400, 500 絶縁基板
- 401, 501 裏面電極 (陰極電極)
- 402, 502 ナノカーボン材料層 (陰極)
- 403, 503 絶縁スペーサー (隔壁)
- 404 蛍光体層
- 405 透明電極 (陽極)
- 406 表面マスク
- 407 透明表面材 (ガラス板)
- 408 不活性ガス
- 504 陽極電極
- 505 陰極リード
- 506 陽極リード
- 600 水素ボンベ
- 601 水素貯蔵容器
- 602 ナノカーボン材料充填容器
- 603 温度コントローラー
- 604 真空ポンプ
- 605 圧力計
- 606 真空計
- 607 調圧弁
- 608, 609, 610, 611, 612, 613 開閉バルブ
- 700 原料
- 701 反応促進媒体及び触媒
- 702 耐圧反応容器
- 703 圧力計
- 704 加熱ヒーター
- 705 安全弁

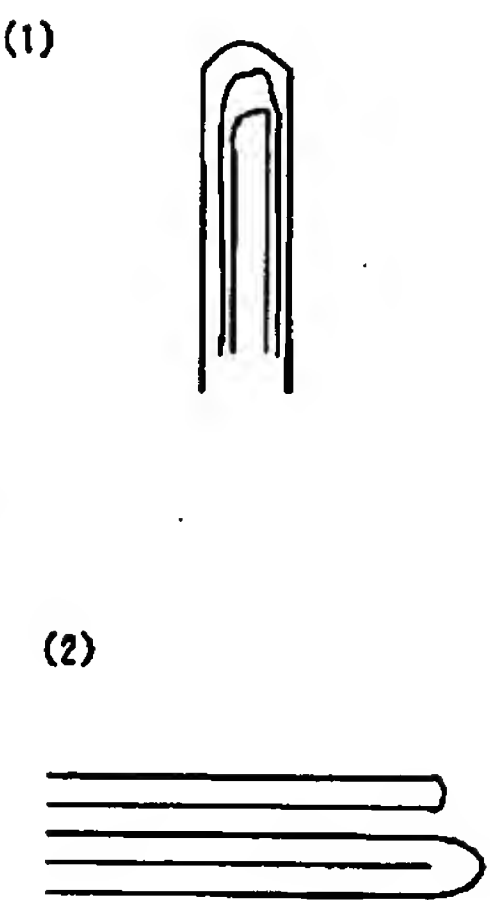
【図1】



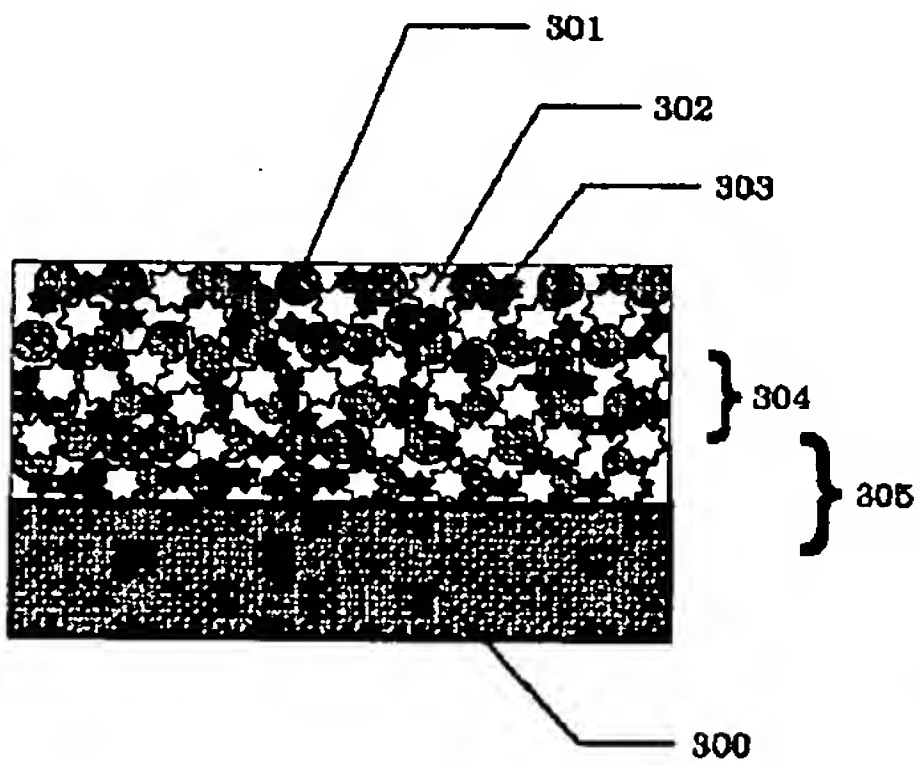
【図2】



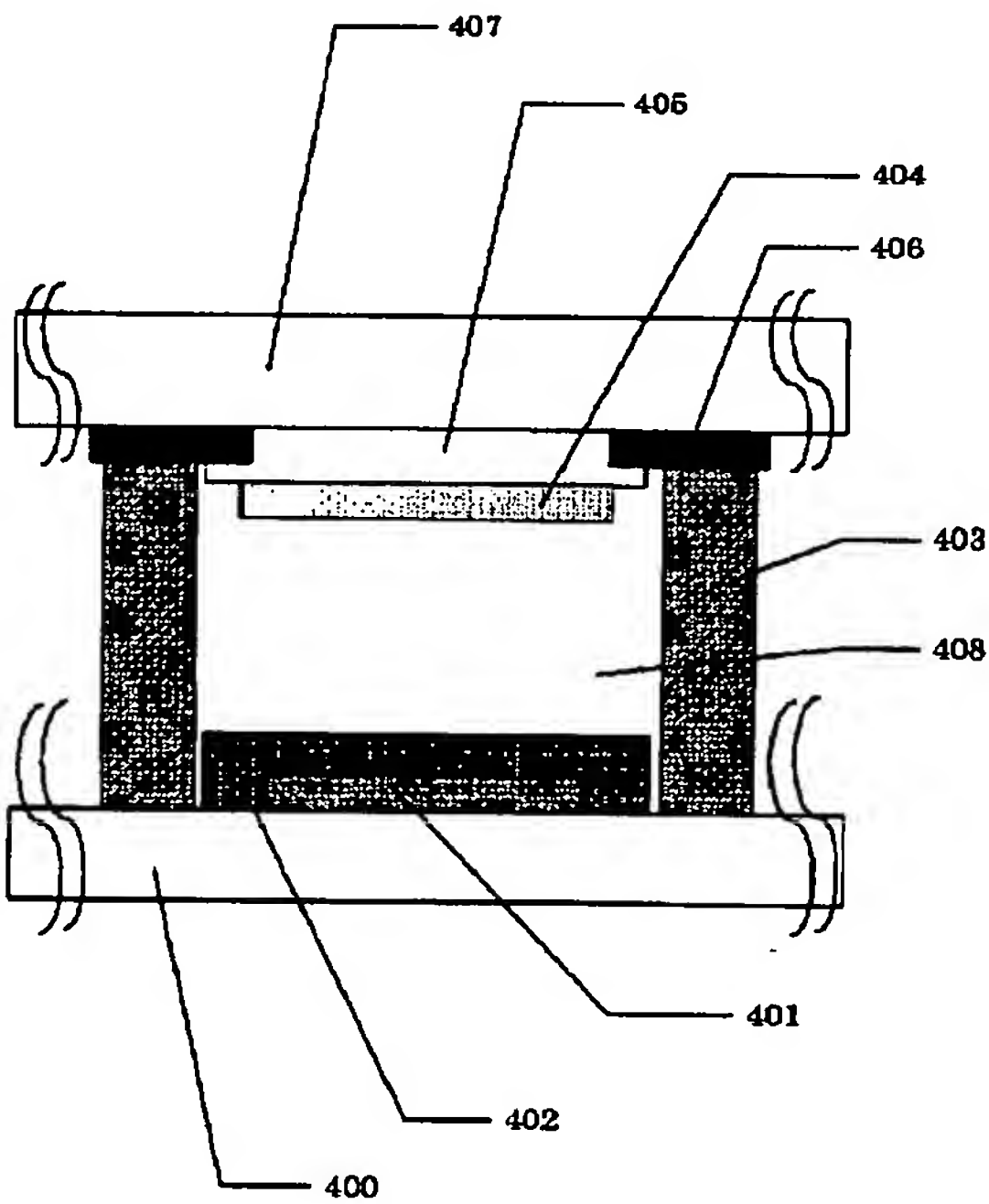
【図13】



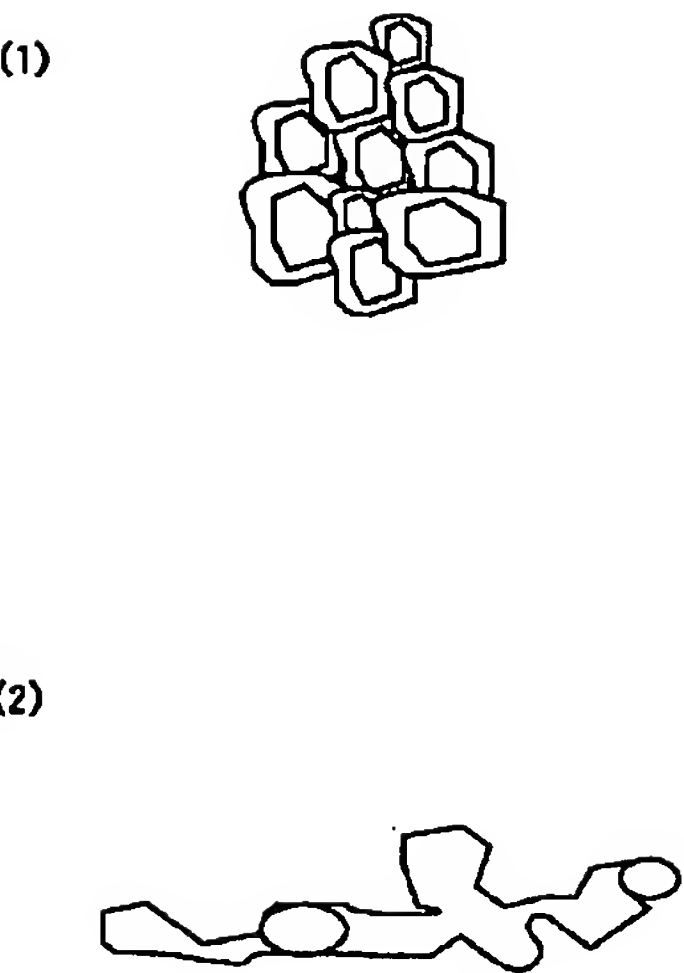
【図3】



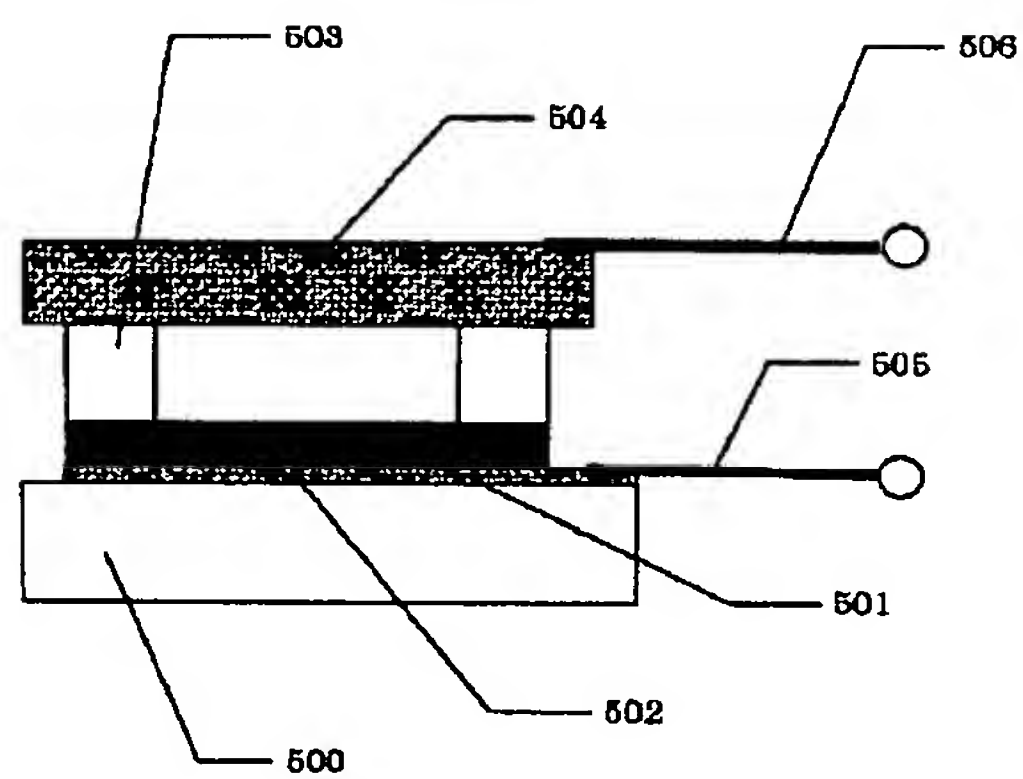
【図4】



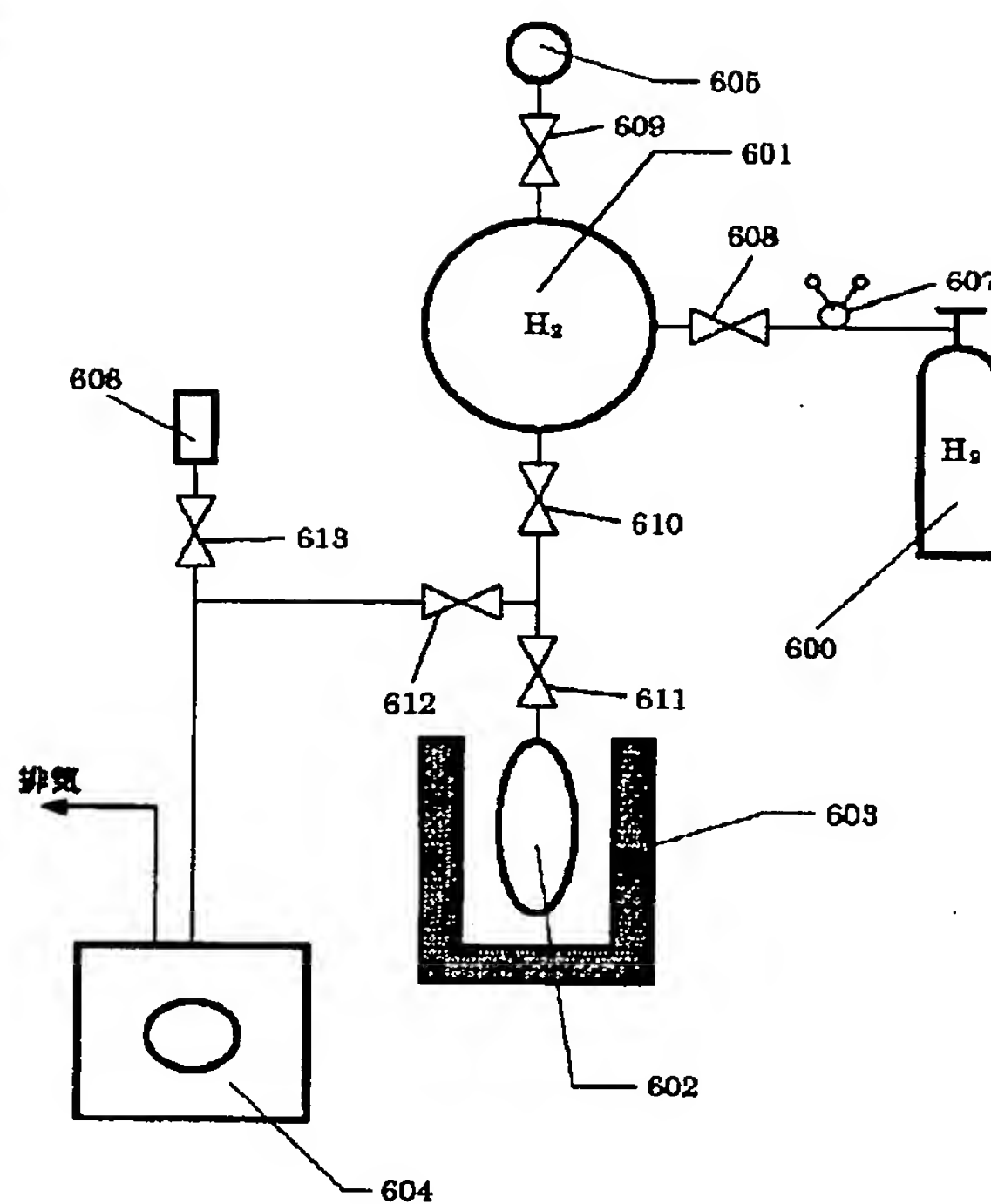
【図12】



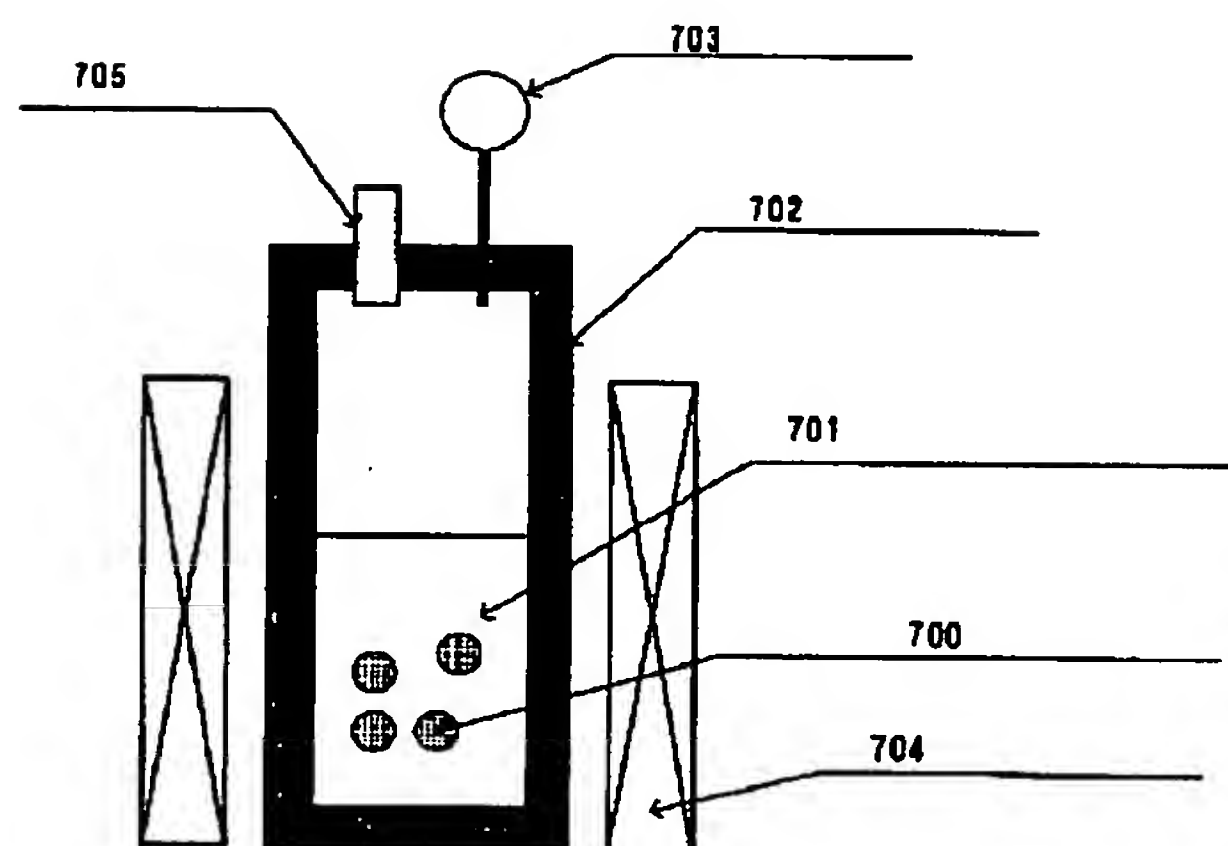
【図5】



【図6】



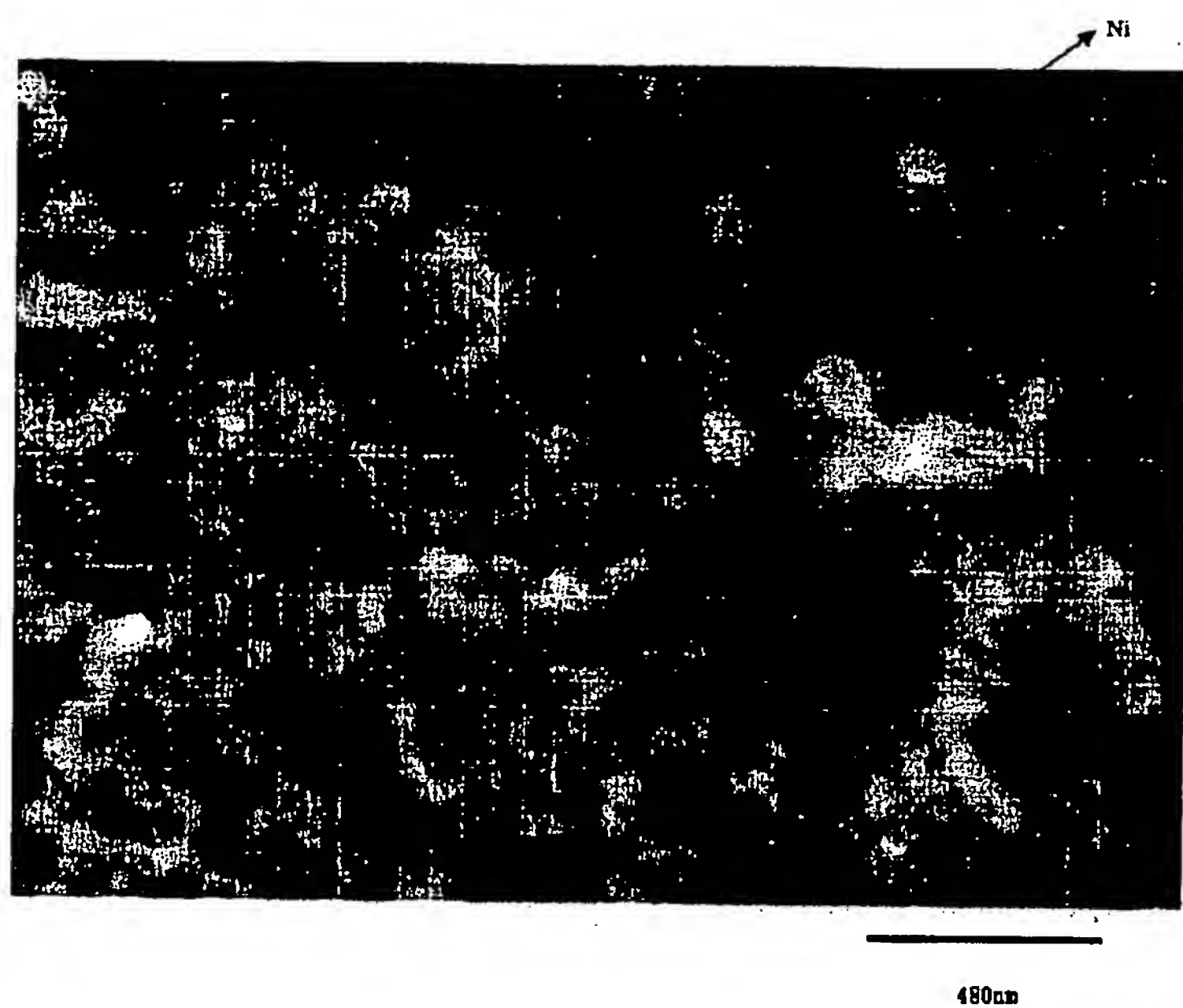
【図7】



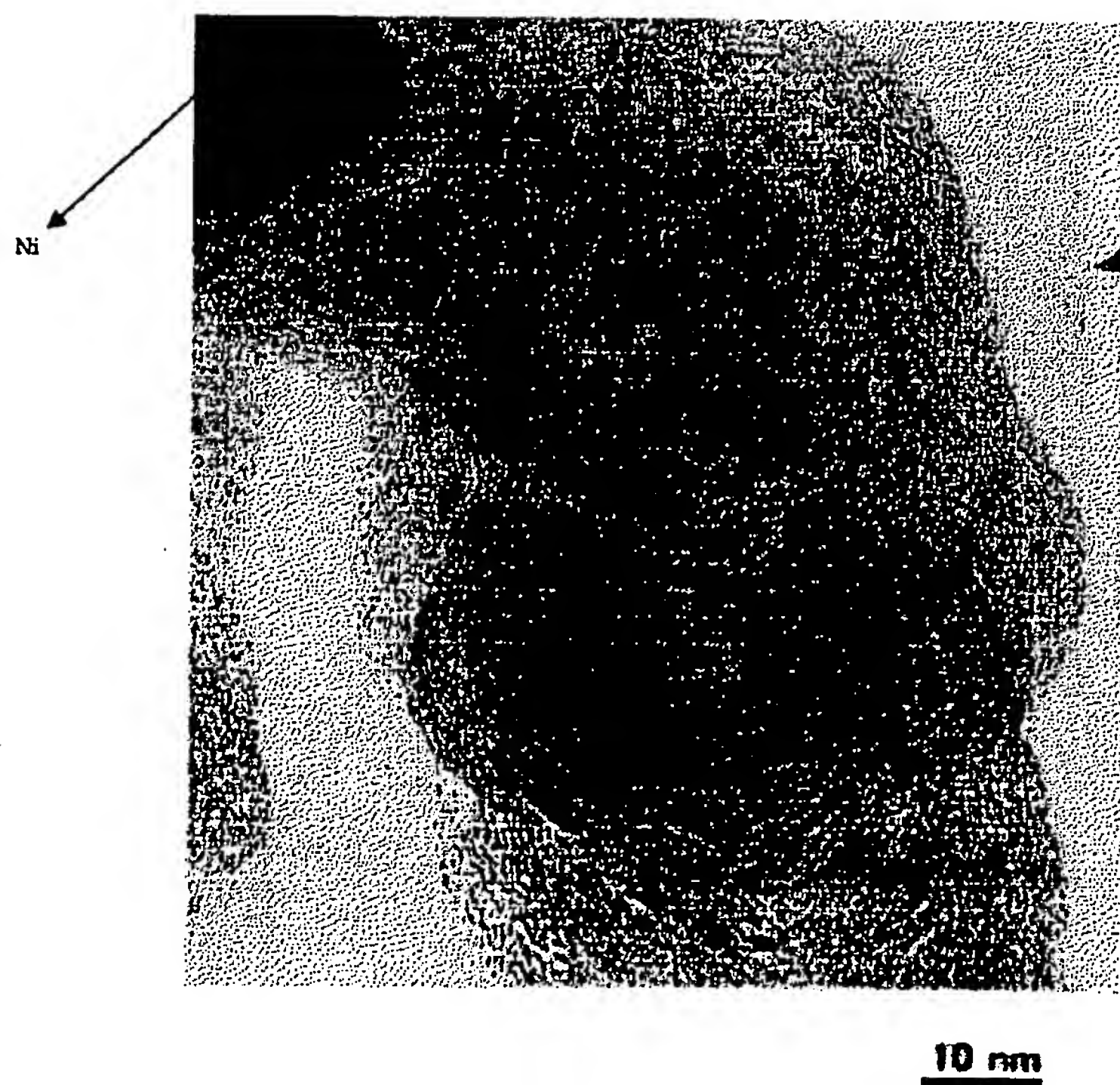
【図10】



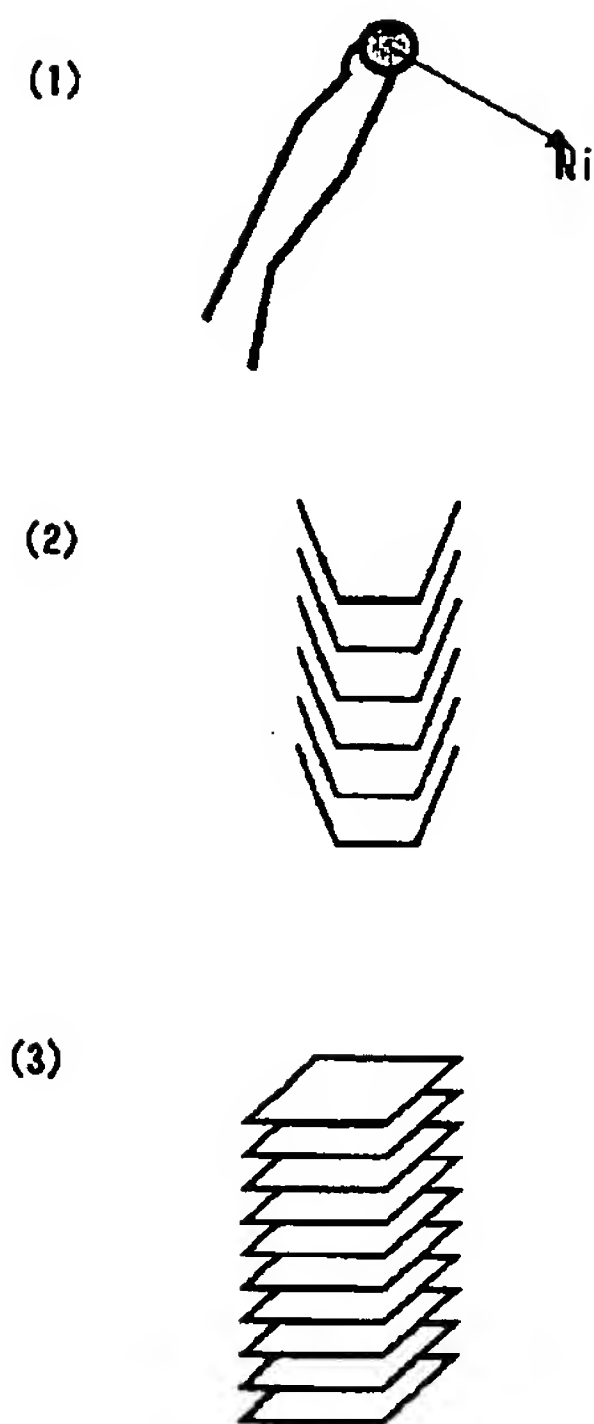
【図8】



【図9】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
 B 0 1 J 31/04
 31/22
 H 0 1 M 4/86
 // D 0 1 F 9/127
 H 0 1 M 4/58

識別記号

F I
 B 0 1 J 31/22
 H 0 1 M 4/86
 D 0 1 F 9/127
 H 0 1 M 4/58
 B 0 1 J 23/74
 テーマコード (参考)
 M 5 H 0 5 0
 B
 3 2 1 M

(72) 発明者 佐野 ひとみ
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
 ノン株式会社内

(72) 発明者 谷 篤
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
 ノン株式会社内

F ターム (参考) 4G066 AA04B AA10D AA12D AA42D
 AA46D AB03A AB23D BA01
 BA20 CA38 CA45 FA18 FA34
 4G069 AA02 AA03 AA08 BA01B
 BA21A BA21B BA27A BA27B
 BB02B BB04A BB04B BB09A
 BB09B BB11A BB15A BB15B
 BC29A BC31A BC32A BC50A
 BC58A BC60A BC60B BC66A
 BC66B BC67A BC68A BC68B
 BC70A BC71A BC72A BD04A
 BD04B BD06A BD08A BD08B
 BE05A BE08B BE10A BE11A
 BE26A BE33A BE36A BE36B
 BE37A CB81 DA02 DA05
 EA02Y
 4G146 AA07 AA11 AA13 AA16 AB06
 AC03A BA12 BC18 BC23
 BC32A BC33A BC38A BC42
 BC43 BC44 BC50 CA08 CA09
 CA20
 4L037 AT05 CS03 FA02 PA09 PA13
 PA24 PA28 UA04
 5H018 AA02 DD05 EE05
 5H050 AA08 BA16 BA17 CA07 CB07
 FA16